

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

le diplôme de Docteur-Ingénieur

par

Alain-Yves HUC

Ingénieur Agronome E.N.S.A.N.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HUMUS MARIN ET DE SES RELATIONS AVEC LES KEROGENES

Soutenue publiquement le 3 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. Ph. DUCHAUFOR	Président
F. JACQUIN	
J. DEBYSER	} Examineurs
B. DURAND	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555415_0007

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE NANCY

pour obtenir

le diplôme de Docteur-Ingénieur

par

Alain-Yves HUC

Ingénieur Agronome E.N.S.A.N.

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'HUMUS MARIN
ET DE SES RELATIONS AVEC LES KEROGENES**

Soutenue publiquement le 3 Octobre 1973 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

MM. Ph. DUCHAUFOR	Président
F. JACQUIN	
J. DEBYSER	} Examineurs
B. DURAND	

A Nadine,
A mes parents

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	
I.- INTRODUCTION	1
II.- MATERIEL D'ETUDE ET METHODES	3
III.- LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS RECENTS	19
Première partie : Etude quantitative des composés extractibles	19
Deuxième partie : Etude des acides humiques	21
Troisième partie : Etude de l'humine	42
IV.- LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS SUB-AQUATIQUES RECENTS ET LEUR EVOLUTION VERS LES KEROGENES	49
V.- DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS GENERALES	55
BIBLIOGRAPHIE	
ANNEXES	
TABLE DES MATIERES	

AVANT-PROPOS

Ce mémoire n'a pu être réalisé que grâce à une étroite collaboration entre le Centre de Pédologie biologique du C.N.R.S. Nancy et la division de Géologie de l'Institut Français du Pétrole (I.F.P.).

Je ne saurais en exposer les résultats sans exprimer ma profonde gratitude à Monsieur le Professeur DUCHAUFOUR, Directeur du Centre de Pédologie biologique, qui, après avoir largement contribué, par son enseignement, à ma formation de pédologue, a bien voulu m'accepter dans son laboratoire, et malgré ses lourdes tâches, n'a cessé de suivre avec intérêt la progression de mes recherches.

Je suis sincèrement reconnaissant envers Monsieur le Professeur JACQUIN qui a accepté de se faire le rapporteur de cette étude. Il a su me prodiguer ses conseils judicieux, ses encouragements, et mettre à ma disposition les moyens de travail nécessaires, dans le cadre de la section de biochimie du Centre de Pédologie dont il est le responsable.

Je voudrais ensuite remercier Monsieur DEBYSER à qui je dois mon thème de recherche, et la conception originale par laquelle il a été abordé, c'est-à-dire en considérant les fonds marins comme des sols.

Je suis redevable à Monsieur METCHE d'avoir accepté de relire mon manuscrit et de m'avoir fait bénéficier de sa grande compétence en matière de biochimie des sols.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur DURAND, Ingénieur de recherche à l'I.F.P., qui a suivi chaque étape de ce travail avec une continuelle attention.

J'associe à ces remerciements, toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'élaboration de ce travail ; je pense notamment à celles du Centre de Pédologie, chercheurs et techniciens : MM. ANDREUX, BRUCKERT, GUILLET, MERLET, NGUYEN QUAT HAO, PORTAL, SCHVARTZ, Mlle WEBER, et à celles du Département de Géochimie organique de l'I.F.P., Monsieur TISSOT et ses collaborateurs : Madame DEBYSER, MM. PELET, ESPITALIE, Madame NICAISE, Mademoiselle SOURON, MM. ALBOUY, BISIAUX, BAYLE, GIRAUD. Je leur dois des discussions fructueuses et des remarques pertinentes qui ont largement contribué à la réalisation de cette étude.

Je ne saurais oublier les géologues et océanographes, qui ont bien voulu me confier des échantillons, sans lesquels un tel travail aurait été impossible. Mes remerciements très sincères s'adressent notamment à Monsieur MONTADERT et au Comité d'étude marine (C.E.M.) pour les carottes sédimentaires du Golfe de Gascogne et du Bénin, au Centre National d'exploration des océans (C.N.E.X.O.) pour la carotte de Méditerranée orientale, à Monsieur le Professeur OTTMANN et à ses collaborateurs, pour la carotte de la vasière de Méan,

et à Monsieur JACQUARD, de l'I.F.P., pour celle de la Baie de l'Aiguillon.

Je suis également reconnaissant à Monsieur CHAMLEY, du Laboratoire de Géologie Marine de Marseille, de m'avoir communiqué les analyses minéralogiques concernant la carotte de Méditerranée Orientale.

Enfin, je tiens à souligner la gentillesse et la diligence dont ont fait preuve Mme JEANROY pour la dactylographie, Monsieur SUEUR pour l'illustration, et tout le personnel du service de reprographie de l'I.F.P. pour la reproduction de ce mémoire.

I.- INTRODUCTION

De nombreuses hypothèses ont été formulées à propos de la formation du pétrole ; il semble aujourd'hui admis qu'il résulte de la transformation des substances organiques accumulées au fond des mers et des océans. Des études récentes ont même permis de suivre, à partir de matière organique contenue sous forme disséminée dans des sédiments anciens (déjà lithifiés), l'évolution aboutissant à la formation d'hydrocarbures. Ces transformations sont liées à l'influence de facteurs géologiques tels que la température et la pression (PHILIPPI, 1965 ; LOUIS et al., 1967 ; McIVER, 1967 ; VASSOEVICH et al., 1969 ; TISSOT et al., 1971 ; DURAND et al., 1973, TISSOT et al., à paraître).

Si l'origine organique du pétrole n'est plus guère discutée, et si les processus physicochimiques responsables de sa genèse, à partir de matières organiques anciennes, commencent à être bien connus, il n'en subsiste pas moins de nombreux problèmes. Ils concernent principalement la nature des matières organiques de départ, leurs conditions de sédimentation, de conservation, et surtout, les processus de transformation précoce survenant juste après le dépôt (diagenèse). Ils concernent aussi le degré d'influence que ces différents facteurs peuvent avoir sur le caractère et le devenir du matériel organique au cours de son histoire géologique.

L'étude de l'humus des sédiments sub-aquatiques, présente donc un intérêt tout particulier pour le pétrolier, mais également pour le pédologue pouvant "assimiler le complexe minéral, organique et microbiologique de la surface du sédiment à un sol sous-marin" (DEBYSER, 1959), et étendre son domaine d'investigation à des conditions de milieu et à une matière organique de départ différentes de celles auxquelles il est habitué ; pour l'océanographe, considérant cette matière organique comme une source d'énergie conditionnant et orientant certains cycles biologiques du benthos ; pour le métallogéniste, intéressé par les caractères d'adsorbant naturel des composés humiques, assurant la migration et la concentration d'un grand nombre d'éléments métalliques (PILLAI et al., 1971 ; MANSKAYA et al., 1968 ; RASHID, 1971) , et enfin, pour le sédimentologue et le pétrographe qui peuvent s'intéresser à la matière organique au même titre qu'aux autres constituants du dépôt, l'utiliser pour caractériser les milieux de sédimentation et recueillir ainsi des données supplémentaires sur l'histoire géologique.

L'étude de ces substances organiques, longtemps gênée par les difficultés d'un échantillonnage sous-marin, prend ces dernières années un essor rapide en bénéficiant des connaissances déjà acquises pour les sols terrestres.

Dès 1936, WAKSMAN opposait les acides humiques terrestres : "complexes ligno-protéiques" aux acides humiques marins : "complexes glucido-protéiques". En 1941, BOURCART et PEREAU mettaient en évidence l'existence d'acides fulviques, d'acides humiques et d'humine dans les vases estuariennes.

Mais c'est surtout à partir de 1965 que de nombreux auteurs se sont intéressés à ce sujet de recherche avec des moyens d'investigation sans cesse accrus (BORDOVSKIY, 1965-1969 ; PALACAS, 1968 ; GADEL, 1969 ; RASHID et al., 1969 ; ISHIWATARI, 1970 ; BROWN et al., 1972 ; NISSENBAUM et al., 1972, etc.).

Dans le cadre de ce travail, en nous servant des méthodes utilisées en pédologie et en géochimie organique des dépôts anciens, nous avons abordé l'étude de la matière organique des sédiments marins récents dans trois optiques différentes :

- Caractérisation, à l'aide de techniques simples, des composés humiques sous-marins, destinée à les comparer à ceux des sols terrestres, et aussi à tenter de définir des critères de classification des échantillons entre eux ;

- Etude des mécanismes de l'évolution précoce de ces composés dans les premiers mètres du sédiment ; phénomène que l'on pourrait assimiler à l'étude de l'humification des résidus naturels, incorporés dans les sols, au cours de pédogénèses actuelles. Dans le cas de sédiments marins, cette investigation rencontre des conditions extrêmement favorables, car les différents stades de l'évolution peuvent se suivre le long d'une même carotte en fonction de leur enfouissement. Cela évite, en particulier, les phénomènes de surimposition des pédogénèses que l'on peut observer dans des sols ayant suivi des évolutions polycycliques.

- Recherche des liens génétiques entre une matière organique n'ayant pas encore subi les contraintes physicochimiques de la lithification, et un kérogène ayant des aptitudes plus ou moins grandes à fournir des hydrocarbures.

II.- MATERIEL D'ETUDE ET METHODES

2.1.- MATERIEL D'ETUDE

Les échantillons de sédiments marins utilisés pour la présente étude ont été prélevés dans cinq régions dont les caractéristiques géographiques, hydrologiques et sédimentologiques sont très différentes (Tableau 1) :

- Baie fermée : Anse de l'Aiguillon (figure 1)
- Estuaire : Vasière de Mean (figure 2)
- Haute mer : Golfe de Gascogne (figure 3)
Golfe du Bénin (figure 4)
Méditerranée orientale (figure 5)

Tableau 1.- Paramètres de prélèvement des carottes de sédiments marins

	Aiguillon	Mean	Gascogne	Bénin	Méditerranée
Date de prélèvement	4/03/1971	1972	16/05/1969	13/09/1971	3/04/1972
Position	46°16' N 1°09' W	47°17'50" N 2°10'50" W	45°22' N 5°37' W	3°46' N 4°44' E	35°09'7" N 20°09'9" E
Tranche d'eau	Zone inter-cotidale	Zone inter-cotidale	4 012 m	1 650 m	2 800 m
Longueur de la carotte	1.40 m	7.30 m	6.00 m	10.00 m	14.85 m

Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement les carottes marines, en essayant de les replacer dans leur milieu de sédimentation, mais aussi les humus forestiers dont nous avons utilisé les acides humiques dans un but de comparaison (principalement pour l'étude des composés phénoliques).

2.1.1.- Les sédiments marins

a) Baie de l'Aiguillon

- Site de prélèvement

Les caractéristiques de l'Anse de l'Aiguillon ayant été l'objet de nombreuses études, sont assez bien connues : c'est une baie fermée, de faible profondeur, découverte aux trois-quarts à marée basse ;

l'eau circule, alors, dans des chenaux qui font communiquer la Sèvre niortaise avec la mer. Les courants de marée y sont violents ; ils favorisent l'aération des eaux, la richesse en oxygène dissous, et une forte teneur d'éléments en suspension provoquant son envasement rapide (DEBYSER, 1959). Le prélèvement (*) a été effectué dans l'estran de la partie Sud-Est de la baie (figure 1).

- *Description de la carotte*

C'est la plus courte des carottes ; elle est relativement riche en carbone minéral (2.0 % à 2.5 % du sédiment sec) et en carbone organique (0.8 % à 1.6 % du sédiment sec), homogène, de couleur gris noir à noir bleuté, elle est essentiellement constituée d'argiles (Annexe I).

b) Vasière de Mean

- *Site de prélèvement*

Située près de la rive droite de la Loire, à l'embouchure du Brivet, la Vasière de Mean présente au point de prélèvement (**), des conditions estuariennes typiques : alternance d'immersion et d'émersion, variation de salinité (OTTMANN *et al.*, 1969). Les travaux du laboratoire de Géologie de Nantes ont permis d'évaluer le taux de sédimentation à 9 cm par siècle (figure 2).

- *Description de la carotte*

D'une longueur initiale de 10 m, cette carotte a dû être amputée, pour cette étude, de sa partie supérieure (2.70 m) en raison de son manque d'homogénéité et de la présence abondante de restes végétaux peu transformés. La partie restante, très homogène, formée d'argiles gris verdâtre, plus ou moins bleuté, est assez pauvre en carbone minéral (0.0 % à 0.8 % du sédiment sec) et en carbone organique (0.3 % à 1.1 % du sédiment sec) ; les teneurs en quartz (11 % à 28 % du sédiment sec) et en argile (71 % à 88 % du sédiment sec) sont élevées (Annexe III).

c) Golfe de Gascogne

- *Site de prélèvement*

Prélevée lors de la campagne Gestlande III (***) au niveau de la ride de Gascogne, la carotte étudiée ici correspond à une station de grande profondeur (4 012 m). C'est une zone d'accumulation de sédiments terrigènes et pélagiques appartenant au domaine du glacis continental (DELTEIL *et al.*, 1969 - figure 3).

(*) Le carottage a été effectué par les soins de l'I.F.P.

(**) La campagne de sondage, d'où provient cette carotte, a été mise en oeuvre par le laboratoire de Géologie marine de la Faculté des Sciences de Nantes, dans le cadre de la R.C.P. 144.

(***) Organisée sous l'égide du C.E.M. (Comité d'Etude Marine) regroupant l'I.F.P. et les principales compagnies pétrolières françaises (C.F.P., ELF, I.G.B.A., S.N.P.A.)

- Description de la carotte

C'est une carotte hétérogène dont les couleurs dominantes sont gris verdâtre et beige avec des passées, ocre, grises et brunâtres; on y trouve de nombreuses inclusions et traînées noires ainsi que quelques éléments figurés : grains de pyrite, graviers de quartzite. Très riche en carbone minéral (1.8 % à 6.5 % du sédiment sec), cette carotte est très pauvre en carbone organique (0.2 % à 0.5 % du sédiment sec) ; par suite de la teneur élevée en carbonates et en quartz (15 % à 28 % du sédiment sec), le pourcentage d'argiles est relativement faible (49 % à 71 % du sédiment sec) (Annexe II).

d) Golfe du Bénin

- Site de prélèvement

Le site de ce carottage correspond au delta sous marin du Niger, à 300 km au large de l'embouchure du fleuve (figure 4).

- Description de la carotte

D'autres carottes provenant de la campagne Bénin 1971 (*) ont été étudiées sur le plan sédimentologique, géochimique, micropaléontologique, palynologique, etc. (Comité d'Etude Marine, 1972). Cette carotte, de teinte gris verdâtre, de 10 m de long, est homogène. Les teneurs en carbone minéral (0 % à 3.2 % du sédiment sec) et en carbone organique (0.6 % à 1.1 % du sédiment sec) sont moyennes, ainsi que les teneurs en quartz (5 % à 10 % du sédiment sec) ; l'argile y prédomine encore largement (61 % à 88 % du sédiment sec) (Annexe IV).

L'une des particularités de cette carotte réside dans la composition minéralogique de ses argiles ; en effet, les pourcentage de kaolinite et de montmorillonite sont supérieurs à ceux des autres échantillons, excepté pour la montmorillonite dans le cas de la carotte de Méditerranée, alors que les teneurs en illite sont plus faibles (Annexes I, II, III, IV, V).

Ceci pourrait être lié aux conditions de milieu de formation des minéraux argileux dans l'arrière pays : en climat tempéré, on observe principalement la formation, par dégradation, d'illite et de chlorite ; en climat chaud et humide, il y a néoformation de montmorillonite (milieu confiné riche en cations bivalents) et de kaolinite (milieu acide semi-confiné) (DUCHAUFOR, 1972 ; MILLOT, 1964).

On remarque, d'autre part, la présence relativement abondante d'éléments végétaux figurés suggérant un apport important de matériaux détritiques continentaux. La méthode de datation au carbone 14 a permis d'évaluer l'âge de la matière organique de deux niveaux (GUILLET, 1973) ; les valeurs plus élevées obtenues pour la fraction minérale carbonatée tendent à démontrer le caractère détritique de celle-ci (tableau 2).

(*) Organisée sous l'égide du C.E.M.

Tableau 2.- Ages apparents de deux niveaux de la carotte du Golfe du Bénin, déterminés à l'aide du Carbone 14, exprimés en années BP (before present), 1950 étant le millésime de référence. Tableau établi d'après des mesures effectuées par GUILLET (1973)

Profondeur	Age apparent de la fraction minérale carbonatée	Age apparent de la fraction organique
3.00 m	Supérieur à 41 000 BP	21 900 $\pm$ 520 BP
7.50 m	Supérieur à 41 000 BP	32 100 $\pm$ 2 500 BP

e) Méditerranée Orientale

- Site de prélèvement

Cette carotte recueillie au cours de la mission Polymède II* sur la dorsale est-méditerranéenne, au sud-ouest du Péloponèse (figure 5), présente l'intérêt de posséder des niveaux sapropéliques.

Le dépôt de ces sapropels correspond à des périodes d'immobilisation de la couche d'eau profonde, qui ont favorisé l'établissement d'un milieu euxinique. Le déversement en Méditerranée d'eaux peu denses de la Mer Noire (OLAUSSEN, in CHAMLEY, 1972), notamment durant les périodes interglaciaires (RYAN, in CHAMLEY, 1972), semble être à l'origine du phénomène.

- Description de la carotte

Les teneurs de cette carotte en carbone minéral sont élevées (4.96 % - 6.88 % du sédiment sec) ; celles en carbone organique varient avec les niveaux : très importantes pour les sapropels (2.9 % - 7.2 % du sédiment sec), elles sont faibles pour les autres niveaux (0.15 % - 0.50% du sédiment sec). Cette carotte, d'autre part, présente les plus petits pourcentages d'argiles (35 % - 50 % du sédiment sec) (CHAMLEY, 1973 - Annexe V). Pour cet échantillon, nous nous sommes principalement attachés à l'étude des horizons sapropéliques.

2.1.2.- Les humus de sols terrestres

a) Mull du sol brun acide du Haut-Jacques

Formé sur grès intermédiaire et sous une végétation de type "Sapinière à hêtre", ce sol présente un mull à structure finement grumeleuse dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau 3 (VEDY, 1973).

b) Mull de la rendzine de Bouc

Il s'agit du mull calcique riche en matière organique humifiée d'une rendzine forestière, formée sur "grouine" de solifluxion dont la végétation est une hêtraie (YAGHI, 1973 - Tableau 3).

* Organisée sous l'égide du C.N.E.X.O (Centre National d'exploitation des Océans).

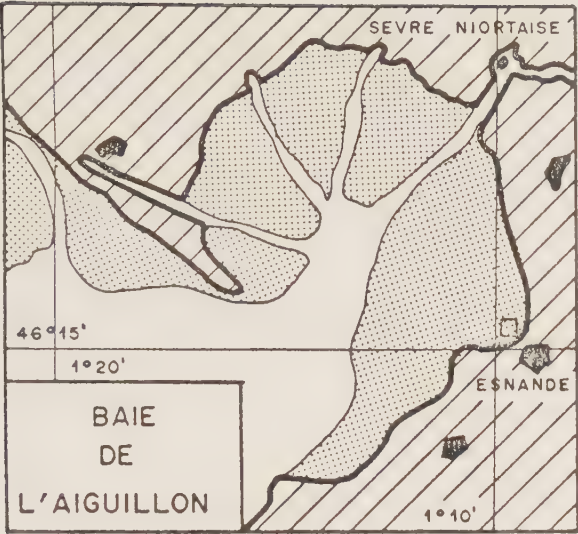


Figure 1

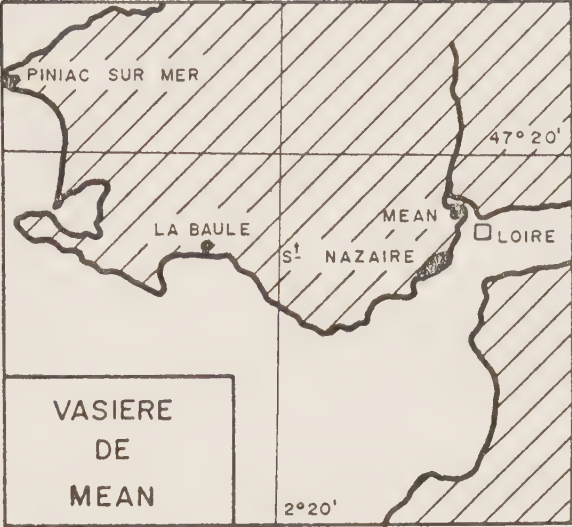


Figure 2

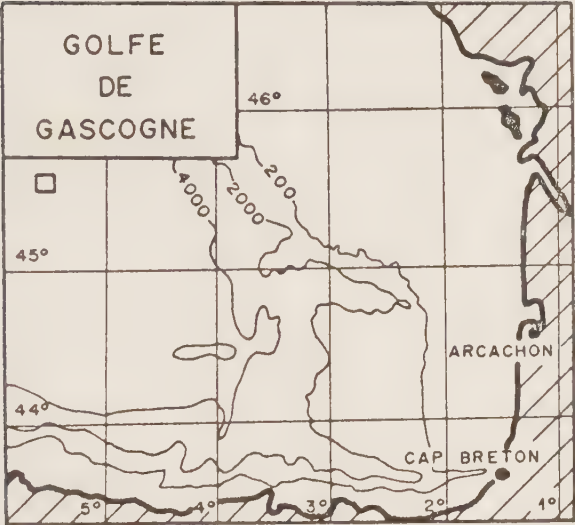


Figure 3

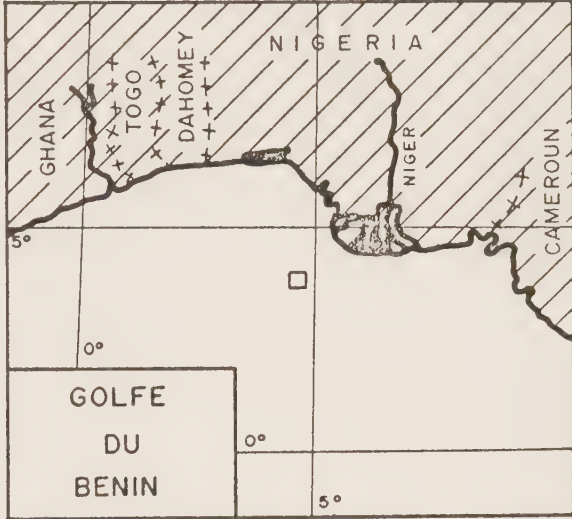


Figure 4

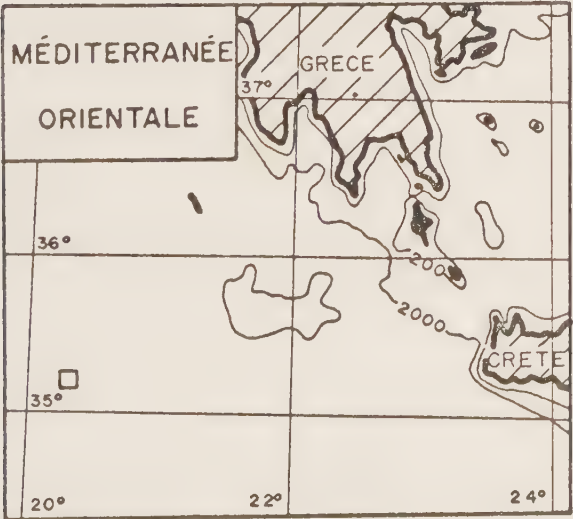


Figure 5

□ Position des carottages
 ■ Zone intercotidale

Tableau 3.- Caractéristiques concernant les sols terrestres

	Prof.	Granulométrie %					M.O.	C %	N%	C/N	pH
		S.G.	S.F.	L.G.	L.F.	A.					
A ₁ sol brun acide	0-10	56.4	16.0	3.3	6.3	9.8	3.6	1.8	0.085	21	3.7
A ₁ rendzine	0-20	0.13	0.7	9.3	18.7	15.5		6.0	0.466	13.3	7.3
A ₁ podzol	8-25	64.2	18.7	2.8	4.3	3.7	7.8	3.8	0.098	38	3.7

	Prof.	Bases échangeables m.e./100 g					100 $\frac{S}{T}$	Elém. libres ‰		
		Ca	Mg	K	S	T		Fe	Al	Si
A ₁ sol brun acide	0-10	0.35	0.10	0.13	0.58	5.6	20.4	8.0	1.7	1.2
A ₁ rendzine	0-20	55	1.08	0.53	56.61	-	100	11.5	4.2	
A ₁ podzol	8-25	0.89	0.40	0.08	1.47	12.1	12.1	0.7	0.4	0.4

Analyses granulométriques et chimiques des sols terrestres.

	Sol brun acide du Haut-Jacques	Rendzine de Boucq	Podzol humo-ferrugineux de la Roche des Fées
Localisation	48°16'18" N	48°45'3" N	48°18'33" N
Altitude	600 m	300 m	640 m

Localisation des sols terrestres.

c) Mor du podzol de la roche des Fées

C'est un humus brut acide appartenant à un podzol humo-ferrugineux formé sur grès vosgien (trias inférieur) et sous "Pineraie à sapin" (Tableau 3, GUILLET, 1972).

Les sédiments marins étudiés ont des origines très diverses ; ils n'ont malheureusement pas été prélevés en fonction de critères préétablis mais recueillis en raison de leur disponibilité. En conséquence, malgré la variété des milieux de sédimentation concernés, les interprétations des phénomènes liés aux conditions de dépôt seront délicates et souvent incomplètes ; elles n'interviendront donc qu'à titre d'hypothèses dans le cadre de cette étude.

2.2.- METHODES D'ETUDES

Afin de caractériser la matière organique des sédiments marins, nous avons tenté de leur appliquer des techniques d'investigation habituellement utilisées en pédologie pour les études concernant la fraction organique des sols terrestres.

Ainsi, les méthodes employées en biochimie des sols nous ont servi aussi bien en ce qui concerne l'isolement que la recherche des propriétés de ces composés organiques. Nous y avons, en outre, associé un certain nombre de techniques propres à la géochimie organique des sédiments anciens et dont l'intérêt principal est d'apporter, à l'aide de critères simples, des éléments de classification des échantillons entre eux.

2.2.1.- Echantillonnage

a) Conservation des carottes

Les carottes, une fois débarquées, sont transportées en véhicule frigorifique, puis conservées en chambre froide à 4°C en attendant leur ouverture.

b) Ouverture des carottes

L'ouverture des carottes se fait longitudinalement. Après avoir entamé à la scie circulaire le tube plastique, les deux moitiés de carotte sont séparées à l'aide d'un fil de fer, utilisé comme un "fil à couper le beurre". La carotte est alors immédiatement décrite.

c) Prélèvements d'échantillons

La description est accompagnée de prélèvements nombreux et bien localisés, destinés à déterminer le taux de carbone minéral et organique, la teneur en eau et l'analyse minéralogique. Pour l'étude pédologique, qui nous intéresse, il a été procédé sur une même carotte, à deux séries distinctes de prélèvements :

Série I : Un échantillonnage, portant sur de nombreux prélèvements, de petites tailles (10 à 20 g de sédiment sec), destiné à une caractérisation rapide de la matière organique (taux d'extraction, densité optique des extraits, spectroscopie infra-rouge).

Série II : Un échantillonnage destiné à une étude plus approfondie portant sur 300 à 500 g de sédiment sec.

d) Conservation des échantillons

Les échantillons sont ensuite lyophilisés et conservés, en présence de P_2O_5 , dans un dessiccateur sous vide, en attendant leur étude.

e) Nomenclature

Les différents échantillons sont désignés par une abréviation correspondant à la carotte dont ils sont issus :

BA : Baie de l'Aiguillon

VM : Vasière de Mean

GG : Golfe de Gascogne

GB : Golfe du Bénin

MO : Méditerranée Orientale (SMO représentant les niveaux sapropéliques)

accompagnée d'un indice dépendant de la distance de l'échantillon à l'interface eau-sédiment ; cet indice correspond, soit à la profondeur en cm pour les échantillons destinés à une caractérisation rapide (série I) ; ex : GB 30, soit à un numéro d'ordre en chiffre romain pour les échantillons destinés à une étude plus approfondie (série II) ; ex : GB III (Annexes I, II, III, IV, V).

2.2.2.- Techniques de séparation de la matière organique

Le choix d'une technique d'extraction des composés humiques est délicat, il doit répondre à des critères d'ordre quantitatif et qualitatif (DUCHAUFOR et al., 1966). La méthode employée ici est inspirée de celle préconisée par KONONOVA et BEL'CHIKOVA (1960). Cependant, cette technique basée sur l'utilisation du pyrophosphate de sodium présente l'inconvénient de se dérouler en milieu très basique (pH 13) ; ces conditions peuvent provoquer une néoformation artificielle de composés humiques aux dépens de la matière organique fraîche, s'oxydant en présence de soude (DUCHAUFOR et al., 1963). Mais si ce phénomène est parfois très important dans les horizons riches en matière végétale fraîche ou peu transformée, il doit être relativement limité dans le cas des sédiments marins où de tels débris sont généralement absents.

Par contre, dans le cadre de ce travail, les avantages de cette méthode sont nombreux : elle provoque une solubilisation maximum des composés humiques, permettant de recueillir un matériel d'étude suffisant (KONONOVA, 1966) ; de plus, la simplicité de la technique fournissant un seul type d'acides humiques par échantillon, facilite les comparaisons ; mais le critère ayant été déterminant dans notre choix est la possibilité de comparer nos produits avec des acides humiques issus des sols (KONONOVA, 1966 ; MANSKAYA et al., 1968 ; STEVENSON et al., 1971), et surtout avec ceux des sédiments récents pour lesquels l'extraction sodique est une règle générale dans la littérature actuelle (KARAVAEV et al., 1960 ; KASATOCHKIN et al., 1967 ; OTSUKI et al., 1967 ; KEMP, 1970 ; RASHID et al., 1969 ; ISHIWATARI, 1970).

Certains auteurs étudient la matière organique des vases marines en faisant précéder l'extraction alcaline d'une hydrolyse acide à chaud

(HCl 6N) du sédiment, (BORDOVSKIY, 1965 ; BROWN *et al.*, 1972 ; NISSENBAUM *et al.*, 1972) ; nous avons préféré nous en tenir à une étude plus pédologique des composés humiques en conservant dans la mesure du possible, leur intégrité structurale.

Les techniques pédologiques d'isolement de la matière organique permettant d'avoir accès à une fraction intéressante et quantitativement importante des composés disséminés dans une matrice minérale, s'adaptent parfaitement à l'optique de ce travail, principalement axé sur l'étude des propriétés globales du matériel organique des sédiments récents.

a) Protocole d'extraction des composés humiques

L'extraction proprement dite est précédée d'une décarbonatation de la vase.

- *Décarbonatation*

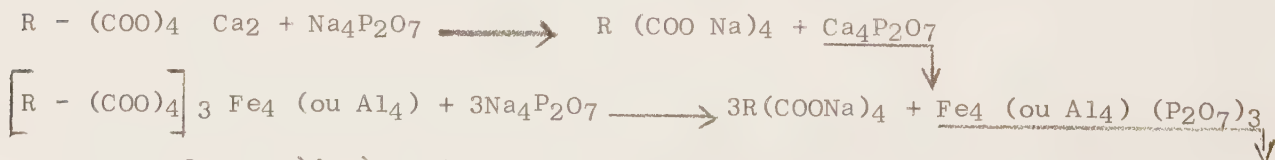
Les échantillons étudiés sont décarbonatés par de l'acide chlorhydrique 2N (8 h à 4°C) puis lavés à l'eau distillée (après avoir testé à l'aide d'acide qu'ils ne contenaient plus de carbonate). Cette décarbonatation est préconisée pour les sols qui ont une haute teneur en calcium échangeable, et en carbonate de calcium ; en effet, la destruction des carbonates rend plus facile la formation d'humates de sodium solubles à partir d'humates de calcium peu solubles (KONONOVA, 1966).

Les conséquences de cette décarbonatation peuvent être importantes ; ainsi dans une carotte du Golfe du Lion, le taux d'extraction (à la soude) passe de 3 % à 40 % après traitement HCl (CAUWET *et al.*, 1970). Dans des proportions moindres, un essai effectué sur un échantillon de la Baie de l'Aiguillon montre que le traitement acide préalable triple sensiblement l'action du mélange pyrophosphate-soude. Cependant, dans le cas de nos échantillons, cette décarbonatation du sédiment met en solution 1 à 6 % du carbone organique total (Annexe VI).

- *Extraction*

Les matières humiques solubles sont obtenues par agitation mécanique du sédiment en présence d'un mélange de pyrophosphate de sodium et d'hydroxyde de sodium (NaOH 0,1N - Na₄P₂O₇ 1 % - pH 13).

Au cours de cette extraction, le calcium, le fer et l'aluminium complexés seraient remplacés par le sodium formant des humates de sodium et des pyrophosphates insolubles des cations échangés (KONONOVA, 1966).



On procède à quatre extractions de 1 heure permettant une récupération quasi complète des composés extractibles (figure 6). La fraction soluble est séparée de la fraction insoluble par centrifugation (3 500 t/mn).

Au cours des différentes extractions, les colloïdes minéraux sont mis en suspension et une simple centrifugation ne suffit pas à les faire précipiter. Il est donc nécessaire de procéder à une floculation de ces colloïdes par adjonction d'un électrolyte (NaCl 2 % ou KCl 1 %).

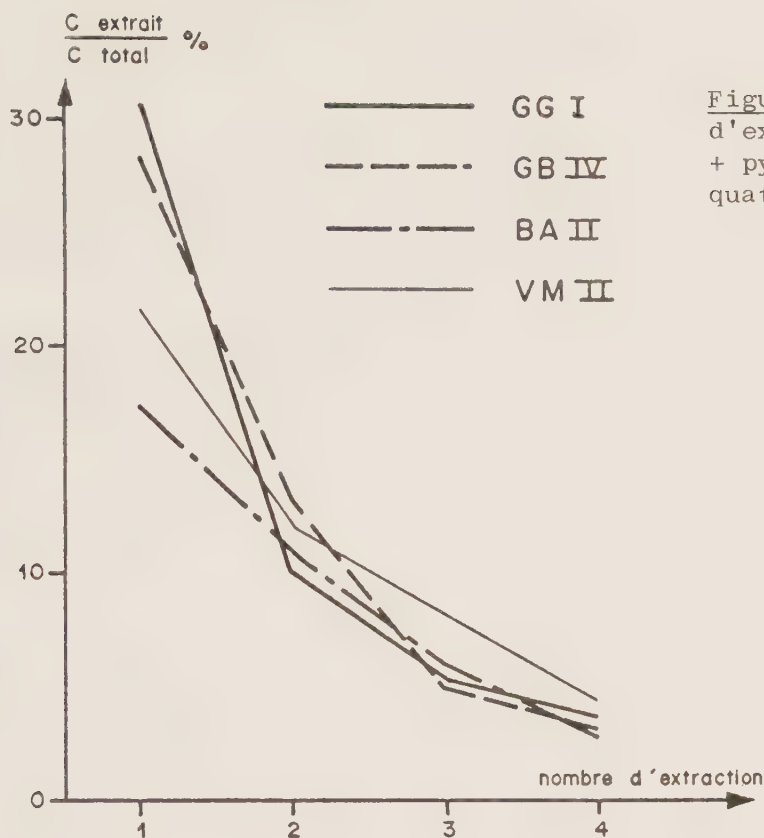
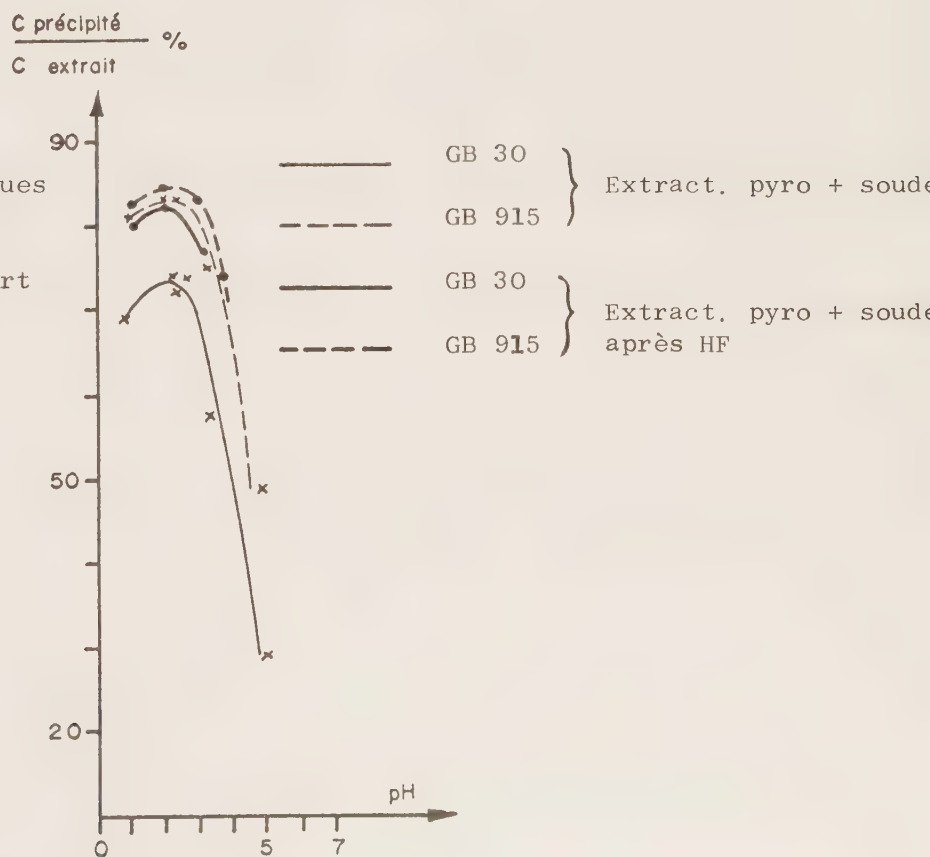


Figure 6.- Variation du taux d'extraction (par le mélange NaOH 0,1n + pyrophosphate 1 %) au cours des quatre traitements successifs.

Figure 7.- Courbe de précipitation des acides humiques en fonction du pH (le taux de précipitation est exprimé en % du carbone précipité par rapport au carbone extrait).



b) Protocoles d'isolement de l'humine*- Extraction des composés humiques fortement liés aux argiles*

Afin de caractériser la nature du résidu organique insoluble (humine) nous avons cherché à en extraire une fraction intimement liée aux éléments argileux, en désorganisant les réseaux de phyllosilicates. Ce résultat est obtenu par des attaques fluochlorhydriques dont l'efficacité a pu être constatée à l'aide des rayons X (PERRAUD, 1971).

- 5 attaques HClN- HFN de 20 mn à 60°C
- 2 attaques HFN de 20 mn à 60°C (permettant l'élimination d'HCl)
- lavage à l'eau distillée

La matière organique libérée est alors extraite par le mélange pyrophosphate - soude.

- Isolement de l'humine par destruction de la matrice minérale

Une méthode mise au point à l'I.F.P. (DURAND *et al.*, 1972a) pour l'isolement de la matière organique des roches a été appliquée à l'humine. Elle permet une étude des composés organiques résiduels dans leur ensemble. Elle a pour but la destruction la plus complète possible de la matrice minérale.

- Décarbonatation HCl 4N à 70°C sous atmosphère d'azote
- Destruction du quartz et des minéraux argileux par attaque HF (40 %) - HCl 4N à 70°C sous atmosphère d'azote (répété deux fois)
- Lavages du résidu par HCl 4N
- Lavages à l'eau distillée
- Purification par décantation dans le tétrachlorure de carbone afin d'éliminer les minéraux résiduels tels que la pyrite et les oxydes de titane.

Malheureusement, les altérations afférentes à cette technique sont importantes ainsi que l'atteste l'étude du bilan de récupération du carbone faisant ressortir une perte conséquente de matériel organique au cours de ce traitement (tableau 4).

Tableau 4. - Perte de carbone au cours du traitement de destruction de la matrice minérale.

	Perte de C au cours du traitement
Baie de l'Aiguillon BA II	55 %
Golfe de Gascogne GG I	67 %
Golfe du Bénin GB I	38 %
Golfe du Bénin GB IV	37 %

Nous avons cependant conservé cette méthode d'isolement de la matière organique de l'humine, car elle correspond à celle préconisée pour les kérogènes. L'humine, ainsi isolée, pourra donc être valablement située par rapport aux matières organiques anciennes en utilisant un certain nombre de critères servant pour la caractérisation de ces dernières.

c) Séparation et purification des acides humiques

- *Séparation des acides humiques et fulviques*

Les acides fulviques sont séparés des acides humiques par précipitation de ces derniers en acidifiant les solutions d'extraction à l'aide d'HCl. Afin de déterminer le pH responsable de la solubilisation minimale des acides humiques, nous avons établi, pour deux échantillons, les courbes de précipitation du carbone en fonction du pH. Des prises d'essais des solutions d'extraction (GB 30 et GB 915) sont ajustées à différents pH, dont les valeurs s'échelonnent de 1 à 5. Les tubes contenant ces préparations sont ensuite bouchés et abandonnés à 4°C pendant 24 heures afin de favoriser la floculation. Après centrifugation, le carbone organique restant en solution est dosé au "carmograph Wösthoff" et le carbone précipité, déterminé par différence.

Les courbes obtenues montrent nettement l'influence du pH sur la floculation, qui est maximum pour un pH voisin de 2 (figure 7). Il est également intéressant de remarquer que les solutions d'extractions obtenues après désorganisation des réseaux d'argiles par HF, présentent un maximum de précipitation pour le même pH.

En conséquence, dans cette étude, pour précipiter les acides humiques, nous avons ajusté nos solutions d'extractions à pH 2.

- *Purification des acides humiques*

L'analyse physico-chimique des acides humiques rend nécessaire une purification destinée à les débarrasser de la fraction minérale extraite avec la matière organique.

- Purification par l'acide fluorhydrique : les acides humiques sont traités à froid par un mélange HFN - HCl 0,1N (DORMAAR et al., 1970 ; JACQUIN et al., 1970 ; CALVEZ, 1970).

7 traitements HFN - HCl 0,1N à froid
Lavages à l'eau distillée

- Purification par dialyse et passage sur résine : les acides humiques précipités sont redissous dans la soude 0,1N, dialysés contre de l'eau distillée. La solution obtenue est ensuite filtrée sur Buchner puis décationisée par passage sur une colonne de résine (Dowex 50 W x 4 ; 100 - 200 Mesh) mise sous forme H⁺. Le produit est à nouveau dialysé et filtré sur Buchner. Ce mode de purification occasionne une certaine perte de matériel organique, par diffusion lors de la dialyse (perte de 2 à 3 % du carbone), et aussi par précipitation lors du passage sur résine (perte de 3 à 5 % du carbone).

- Influence et efficacité des traitements de purification : le traitement fluorhydrique est rapide et efficace : l'étude en infra-rouge des produits purifiés montre l'affinement de pics qui étaient auparavant, en partie,

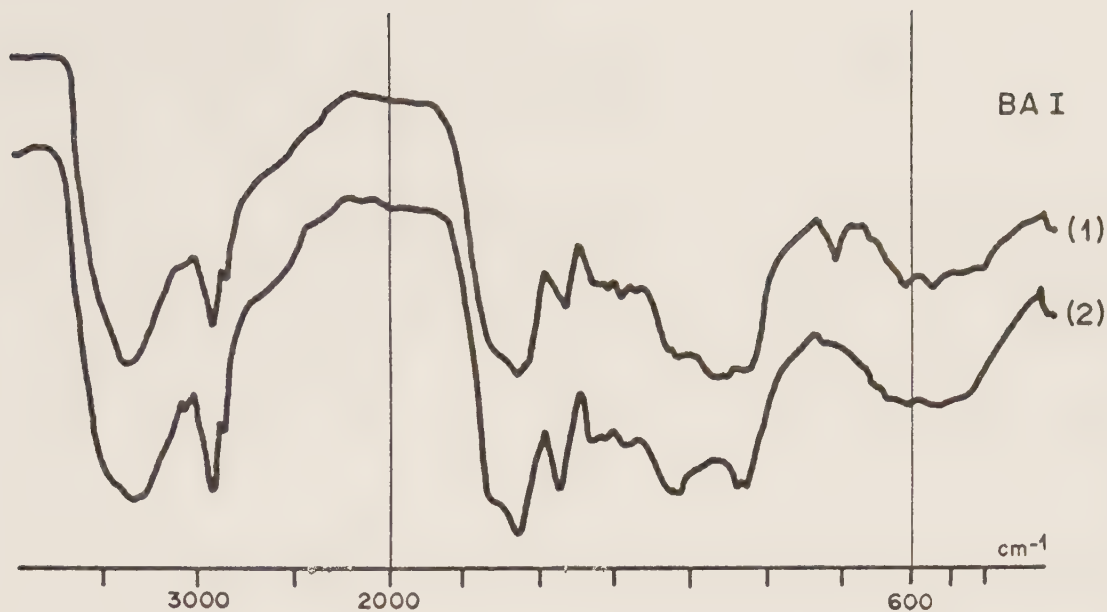
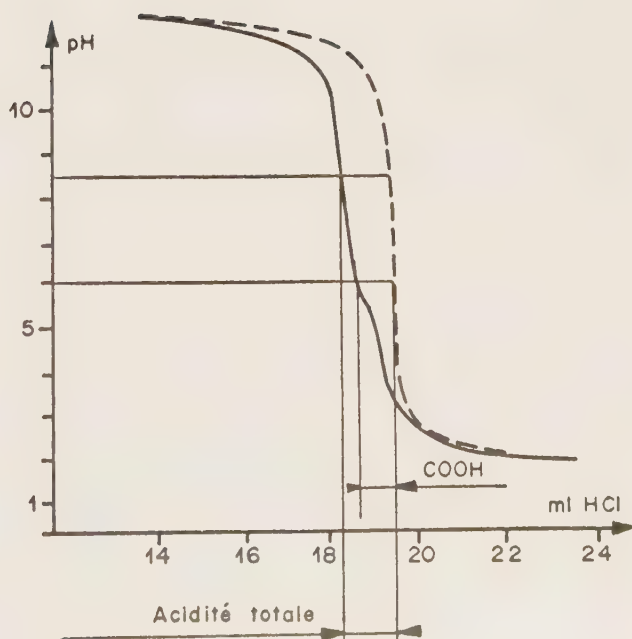


Figure 8.- Influence du mode de purification sur les caractéristiques spectrales des acides humiques, (Baie de l'Aiguillon)
 (1) Purification par dialyse et décationisation sur résine H^+ ;
 (2) Purification par HF

Figure 9.- Courbe de titration en retour (acides humiques GB IV). Détermination graphique des acidités dues aux groupements OH phénoliques (acidité totale - acidité carboxylique) et aux groupements COOH.



masqués par la présence de phyllosilicates. De plus, les bandes caractéristiques des argiles ($1\ 030\text{ cm}^{-1}$; 520 cm^{-1} et 470 cm^{-1}) disparaissent après le traitement (figure 8). Cependant, cette technique de purification présente des risques de dénaturation des produits en provoquant notamment, une certaine décarboxylation (CALVEZ, 1970) ; en outre, elle a pour conséquence une plus ou moins grande insolubilisation des acides humiques.

La méthode par dialyse et décationisation sur résine ne présente pas ces inconvénients ; de plus, le taux de cendres des produits purifiés, bien que supérieur à celui obtenu par attaque HF (CALVEZ, 1970) est acceptable (Annexe XII). Nous avons toutefois conservé la purification fluorhydrique pour la caractérisation rapide, en infra-rouge d'un maximum d'échantillons correspondant à la série des prélèvements de petite taille (série I), mais nous lui avons préféré la méthode par dialyse et résine pour des études physico-chimiques plus approfondies portant sur la série des prélèvements de forte taille (série II).

- Conservation des produits

Une fois purifiés, les acides humiques sont lyophilisés et conservés sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

2.2.3.- Techniques analytiques

2.2.3.1. Absorption en lumière visible

L'enregistrement des densités optiques de substances humiques à différentes longueurs d'onde, a depuis longtemps permis l'établissement de courbes de caractérisation (WELTE, 1955 ; JACQUIN, 1963 ; KONONOVA, 1966). Ces courbes sont surtout utilisables pour l'étude de systèmes d'évolution, ou de condensation. Leur emploi, en vue de la comparaison de produits d'origines différentes, est délicat et incertain (JACQUIN, 1971). Aussi, nous sommes-nous bornés à suivre, à l'aide de ces courbes, l'évolution des produits à l'intérieur d'une même carotte.

- Technique d'étude

Après avoir été ramenées par dilution à un même taux de carbone ($0,4\text{ mg C}/10\text{ ml}$), les solutions d'extraction sont placées dans des cuves calibrées de quartz, leur absorption est mesurée en lumière visible à différentes longueurs d'onde : $420 - 472 - 490 - 530 - 550 - 580 - 620 - 665\text{ m}\mu$ à l'aide d'un spectrophotomètre Jean et Constant. La transcription graphique des valeurs d'absorption obtenues pour chaque longueur d'onde fournit le spectre cherché.

2.2.3.2. Absorption en infra-rouge

L'étude en spectroscopie infra-rouge des composés humiques permet de fournir certains renseignements sur leur structure ; cependant, la complexité de ces macromolécules limite l'emploi de cette méthode à la caractérisation d'un petit nombre de groupements fonctionnels et à une estimation approchée de leur importance dans la molécule. Cette technique est particulièrement intéressante pour apprécier les effets d'un traitement (salification, hydrolyse) sur les substances humiques, et pour suivre les modifications structurales au cours d'opérations telles que la pyrolyse.

- Technique d'étude

Les substances humiques lyophilisées sont incorporées dans une pastille de bromure de potassium (0,3 % d'acide humique) qui est vitrifiée sous une pression de 10 tonnes/cm² (MERLET, 1971). La méthode de séchage par lyophilisation a été choisie car elle est rapide, elle laisse un minimum d'humidité et, surtout, elle facilite le mélange avec le KBr (YAMAMOTO et al., 1970). Ces pastilles sont alors étudiées à l'aide d'un spectrographe infra-rouge Beckman IR 10 dans la région 4 000 cm⁻¹ - 300 cm⁻¹ du spectre.

2.2.3.3. Chromatographie sur gel

La filtration sur gel Sephadex est de plus en plus utilisée pour l'étude des structures, et des propriétés chimiques des composés à haut poids moléculaire. La séparation des produits sur ces gels de dextrane se faisant principalement en fonction de leur encombrement moléculaire, a permis l'appréciation des poids moléculaires de quelques composés humiques (BAILLY et al., 1968 ; DUBIN et al., 1968 ; JACQUIN et al., 1971). En effet, lors du passage sur un gel, les produits se divisent généralement en deux fractions principales : la première, dite exclue, sort très rapidement de la colonne et correspond à des composés de volumes moléculaires supérieurs aux pores du gel, la deuxième, dite retenue, renferme des substances de volume moléculaire inférieur ou égal à la limite d'exclusion du gel utilisé. Ces pores sont de tailles croissantes si on prend les gels dans l'ordre G 50, G 100, G 200.

- Technique d'étude

Les acides humiques purifiés, en solution dans de l'eau distillée, sont filtrés successivement sur les gels Sephadex G 50 (fine), G 100 (fine) et G 200 (fine) ; la fraction exclue, lors du passage sur G 50, est concentrée et filtrée sur G 100, la fraction exclue de G 100 est à son tour concentrée et chromatographiée sur G 200. L'importance respective des différentes fractions obtenues est évaluée à l'aide d'un bilan de carbone.

2.2.3.4. Analyse thermogravimétrique

L'utilisation de l'analyse thermique et particulièrement de l'ATG (analyse thermogravimétrique), pour l'étude des acides humiques, est encore peu répandue (SCHNITZER et al., 1964). Par contre, cette technique est de plus en plus employée pour la caractérisation des matières organiques des roches sédimentaires anciennes (ESPITALIE et al., 1973). Nous avons utilisé la thermogravimétrie dans deux optiques :

- Appliquée à des matières organiques (acides humiques, humines, acides humiques hydrolysés) de provenances diverses, cette méthode peut contribuer à l'élaboration d'une classification, par comparaison des courbes de perte de poids en fonction de la température.

- Employée comme technique préparative, elle permet de suivre, par d'autres méthodes (analyse élémentaire, infra-rouge), les transformations structurales qui se produisent au cours de la pyrolyse de la matière organique.

- Technique d'étude

Les courbes de pertes de poids en fonction de la température ont été établies à l'aide d'une thermobalance Mettler permettant l'enregistrement

en continu des changements de poids d'une substance jusqu'à 600°C sous courant d'azote (DURAND et al., 1972b).

2.2.3.5. Analyse élémentaire organique

Les analyses élémentaires des acides humiques de sédiments marins ont été effectuées par les laboratoires Bernhardt ; elles concernent C, H, O, N, S, Fe. Les produits ont été dosés après un séchage de 2 heures à 80°C sous un vide de 2 mm de Hg.

- Carbone - Hydrogène : ils sont déterminés par dosage de CO₂ et H₂O, obtenus par oxydation du produit à 1 000°C, dans l'oxygène, en présence d'un catalyseur.

- Oxygène : Le produit est pyrolysé à 1 000°C sous atmosphère d'azote. Les composés oxygénés obtenus sont réduits à l'état de CO par passage sur du carbone pur à 1 120°C. L'oxyde de carbone est ensuite oxydé en CO₂, lequel est dosé.

- Azote : Après pyrolyse sous atmosphère de CO₂, sur de l'oxyde de cuivre activé, les oxydes d'azote résultant sont réduits sur du cuivre chaud. L'azote est ensuite dosé volumétriquement.

2.2.3.6. Etude de l'acidité

La présence de fonctions carboxyles et hydroxyles phénoliques, qui participent à l'acidité, est responsable d'un certain nombre de propriétés caractéristiques des acides humiques. Ces propriétés (capacité d'échange, effet tampon, etc..) qui présentent un intérêt primordial dans l'explication du comportement de la matière organique des sols, justifient l'étude de l'acidité des composés humiques marins.

a) Courbes de titration potentiométrique

Les courbes de titration ont été établies à l'aide d'un Titromatic III Jouan qui permet de suivre la réaction de dosage en continu.

- Technique d'étude : 50 mg d'acides humiques décationisés sont titrés à l'aide d'une solution de soude N/50 à raison de 1 ml/heure.

b) Dosage fonctionnel des carboxyles

La méthode utilisée est celle préconisée par BLOM et al. (1957) modifiée par SCHNITZER et GUPTA (1965).

- Technique d'étude : 50 mg de substances humiques sont déposés dans un Erlenmeyer de 125 ml à col rodé. Après avoir ajouté 10 ml d'acétate de calcium (N) et 40 ml d'eau distillée débarrassée de son CO₂, on procède à une agitation à température ambiante et sous atmosphère d'azote pendant 24 heures. La suspension est filtrée, lavée à l'eau distillée (sans CO₂). Le filtrat et l'eau de lavage sont titrés à pH 9,8 avec de la soude 0,1N. La détermination de la quantité de groupements carboxyles se fait par comparaison avec un blanc. La reproductivité des résultats obtenus par cette méthode est bonne, puisque les erreurs relatives obtenues lors de 3 répétitions ont des valeurs de 0,5 à 5 %.

c) Détermination approchée des groupements phénoliques

L'acidité phénolique se déduit de l'acidité totale par soustraction de l'acidité carboxylique. Malheureusement, le dosage chimique de l'acidité totale n'a pu être effectué en raison de la trop grande quantité de matériel qu'il demande pour être reproductible. Aussi, pour avoir une idée de l'importance des groupements phénoliques, nous les avons évalués graphiquement à l'aide de courbes de titration par retour (METCHE et al., 1970 - figure 9).

- Technique d'étude : 30 mg d'acides humiques sont mis en solution dans 20 ml de NaOH 0,1N et titrés en retour avec HCl 0,1N. L'acidité totale est dosée à pH 8,4 et l'acidité carboxylique à pH 6 où apparaît un point d'inflexion.

- Etude critique de la méthode : Afin d'apprécier la convergence de cette méthode avec les dosages chimiques plus précis, nous avons comparé les valeurs de l'acidité carboxylique, déterminées graphiquement avec celles déterminées par le dosage à l'acétate de calcium (tableau 5); bien que présentant un déficit systématique, les valeurs trouvées à l'aide des courbes de titration, semblent acceptables, tout au moins pour une détermination approchée.

Tableau 5.- Valeur de la détermination graphique des acidités carboxyliques exprimées en m.e./g

	COOH déterminé graphiquement	COOH dosé chimiquement
Baie de l'Aiguillon BAII	2.00	2.17
Golfe du Bénin GBI	2.40	2.92
Golfe du Bénin GBIV	3.00	3.19

2.2.3.7. Méthodes de dégradation des acides humiques

Etant donné la complexité du matériel humique, l'utilisation de méthodes dégradatives s'impose afin d'obtenir des composés suffisamment simples pour être identifiés et étudiés. Nous avons utilisé pour cela deux types de techniques : hydrolyses acides et réduction par l'amalgame de sodium.

a) Hydrolyses acides

Une grande partie (1/3 à 1/2) du matériel organique des sols est mise en solution par hydrolyse acide ; il s'agit de produits tels que les protéines, les peptides, les amino-acides, les sucres, les acides uroniques, etc... Aussi, par ces techniques hydrolytiques, nous sommes-nous particulièrement intéressés à l'étude de la fonction azotée de nos acides humiques.

- Techniques d'hydrolyse

- Hydrolyse HCl 6N : les acides humiques sont hydrolysés au reflux pendant 16 heures dans les proportions de 1 mg de carbone/ml d'HCl 6N. Ce traitement libère les amino-acides engagés dans des combinaisons peptidiques.

- Hydrolyse HCl 6N en présence d'eau oxygénée : cette hydrolyse effectuée sur le résidu de l'hydrolyse classique (HCl 6N), à l'aide de HCl 6N dans H₂O₂ à 3 % met en solution une nouvelle quantité d'acides aminés représentant l'intérêt d'être engagés dans des liaisons différentes de celles énumérées ci-dessus.

- Etude des amino-acides

- Dosage global : les amino-acides sont dosés par la méthode de MOORE et STEIN (1964), utilisant la réaction à la ninhydrine.

. Préparation des échantillons : les hydrolysats débarrassés de l'acide chlorhydrique par assèchement répété à l'évaporateur rotatif, sont repris dans de l'eau distillée.

. Préparation du réactif à la ninhydrine : 400 mg de ninhydrine et 60 mg d'hydrindantine sont dissous dans 15 ml de méthylcellosolve. On y ajoute 5 ml de tampon pH 4,5 (544 g d'acétate de Na dissous dans de l'eau distillée, auquel on ajoute 100 ml d'acide acétique et ajusté à 1 litre). Le réactif obtenu se conserve peu par suite de l'oxydation de l'hydrindantine ; afin de ralentir ce phénomène, il convient de le maintenir à l'abri de la lumière.

. Dosage colorimétrique : le réactif à la ninhydrine, mélangé à la solution à analyser (1 ml/1 ml) est placé au bain-marie bouillant pendant 15 mn. Le milieu réactionnel est ensuite amené à un volume de 15 ml avec de l'éthanol (à 50 %) et agité fortement afin d'oxyder l'excès d'hydrindantine. Les intensités de coloration sont mesurées au photomètre à 570 mμ. Les concentrations, exprimées en "équivalent-Leucine", sont déterminées à l'aide d'une courbe étalon établie à partir de Leucine.

- Séparation et identification des amino-acides : les amino-acides sont séparés par chromatographie bidimensionnelle sur papier Whatman n°3 MM. Pour la première dimension, ascendante, nous utilisons le mélange Butanol II - acide formique - eau (7/1/2 en volume) ; pour la seconde dimension, descendante, le mélange Ethylméthylcétone - pyridine - eau (70/15/15 en volume). Les temps de migration, pour l'une et pour l'autre de ces dimensions sont respectivement 16 et 23 heures. Les amino-acides sont révélés par passage à l'étuve (15 mn à 100°C) après pulvérisation d'un révélateur à la ninhydrine (50 mg de ninhydrine - 35 ml d'éthanol - 1.45 ml de collidine - 1.10 ml d'acide acétique glacial).

b) Réduction hydrolytique par l'amalgame de sodium

Utilisé par de nombreux auteurs (BURGES *et al.*, 1963), l'amalgame de sodium permet de dégrader les acides humiques en un certain nombre de composés aromatiques. D'après BURGES (1964), la chromatographie des composés libérés par cette méthode fournit une véritable "empreinte digitale" de la macromolécule et dépend étroitement de l'origine des acides humiques. Dans cette optique, nous avons utilisé cette technique d'attaque afin d'étudier les composés phénoliques de nos produits.

- Réduction

- Préparation de l'amalgame de sodium : On prépare 50 g d'amalgame de sodium à 3 % en introduisant le sodium sous forme de petits fragments dans une capsule en porcelaine contenant le mercure ; la réaction est très exothermique, au moment du refroidissement, il faut empêcher l'amalgame de se prendre en masse et bien le pulvériser afin que son action soit plus efficace.

- Protocole expérimental : La matière organique (100 mg C) et 50 g d'amalgame sont mélangés avec 50 ml de soude à 1 % dans un ballon à 3 ouvertures et chauffés pendant 5 heures à douce ébullition, tout en étant soumis à une vive agitation. L'attaque est menée sous courant d'azote pur. En fin de réaction, le ballon est refroidi, le milieu réactionnel est acidifié à l'aide d'acide sulfurique (4 ml d'acide 1/2) et filtré sur Buchner.

- Etude des produits de réaction

- Extraction et séparation des produits : Les produits de réaction sont immédiatement extraits à l'aide d'acétate d'éthyle (après avoir vérifié et ajusté s'il y a lieu, le pH de la solution à 1). L'extraction est répétée 3 fois afin d'épuiser la solution. Ils sont ensuite séparés en composés acides (acides phénols et aliphatiques) et en composés non acides (phénols) ; la solution obtenue est amenée à sec et reprise par du bicarbonate de sodium destiné à salifier les groupements carboxyliques. On procède alors à l'extraction des phénols à l'aide d'acétate d'éthyle. La phase aqueuse contenant les carboxylates est à nouveau acidifiée à pH 1 par de l'acide chlorhydrique ; les composés acides sont à leur tour extraits par l'acétate d'éthyle. Les solutions organiques ainsi recueillies sont amenées à sec et conservées sous vide phosphorique jusqu'à leur étude.

- Etude des composés phénoliques en chromatographie en phase gazeuse : Les produits extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse après sililation par le BSA (Bis-triméthylsililacétamide). La chromatographie est menée sur un appareil Hewlett Packard 5750 G en programmation de température entre 80° et 280°C à raison de 4°C/mn. La phase stationnaire de la colonne (HP. W 982 ; 3,2 mm de diamètre, 1,83 m de longueur), est constituée de 10 % de silicone Gum Rubber UCC (méthyl-vinyl), fixé sur terre d'infusoire de 80 - 100 mesh. Les phénols et acides phénols sont déterminés dans la mesure du possible à l'aide de témoins passés dans les mêmes conditions (NGUYEN QUAT HAO et al., 1973)

III - LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS RECENTS

Première Partie . ETUDE QUANTITATIVE DES COMPOSES EXTRACTIBLES

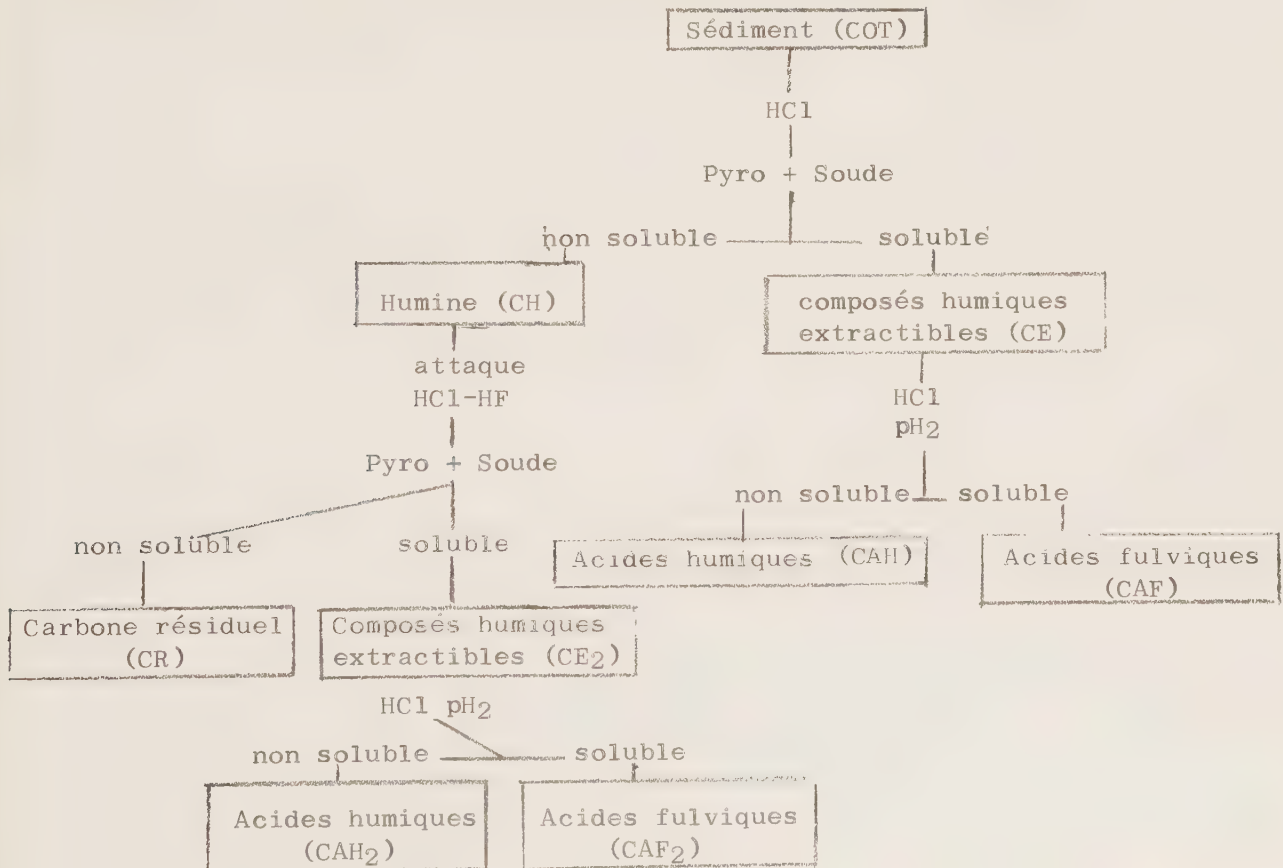
3.1.- BILAN DU CARBONE

La quantité de matériel organique mise en solution par l'action des liqueurs alcalines est un paramètre intéressant. En effet, bien que les propriétés de la matière organique déterminant la solubilité soient mal connues (fonctions, poids moléculaire, liaisons matière organique-argiles, complexes organo-minéraux, etc...), il n'en est pas moins vrai qu'au cours de la diagenèse, une grande partie de ces substances organiques s'insolubilisent ; on ne trouve généralement plus que des traces de carbone alcalino-soluble dans les séries anciennes. L'étude des critères de solubilité permettrait donc de mieux comprendre le passage d'une matière organique à l'autre. De plus, dans le cadre de ce travail, il est indispensable de savoir sur quelles fractions quantitatives les différentes études ont été menées.

3.1.1.- Etablissement du bilan

Le carbone est dosé (Carmograph Wösthoff) dans les différentes fractions isolées au cours de l'extraction (2.2.2.). Les taux d'extraction sont déterminés en rapportant cette valeur au carbone organique total (COT).

Tableau 6.- Diagramme du fractionnement de la matière organique



Les carbones de l'humine (CH) et du résidu d'extraction (CR) sont déterminés par différence en raison de la difficulté de récupération complète des culots minéraux, rendant l'établissement du bilan de poids délicat. Il en est de même du carbone des acides humiques* (CAH et CAH₂) calculé à partir du carbone extractible (CE et CE₂) et du carbone acido-soluble (CAF et CAF₂).

3.1.2.- Taux d'extraction

Les vases marines étudiées possèdent un fort pourcentage de composés organiques extractibles par les liqueurs alcalines : 16 à 61 % du carbone ; si on leur ajoute les produits extraits de l'humine (après attaque HF) et qui ont les mêmes caractéristiques de solubilité et spectrales, ce taux atteint 40 à 75 % (tableau 7, Annexes VII à XI) :

Tableau 7

	C extractible % CE/COT	C extractible après attaque HF % CE ₂ /COT	AF/AH (CAF/CAH)	AF ₂ /AH ₂ (CAF ₂ /CAH ₂)
Baie de l'Aiguillon	25-35 %	12-13 %	1.61-2.30	0.60-0.82
Vasière de Mean	30-41 %	16-28 %	0.39-0.62	0.44-0.87
Golfe de Gascogne	41-52 %	11-22 %	0.14-1.00	0.16-0.87
Golfe du Bénin	44-61 %	10-13 %	0.15-0.58	0.18-0.55
Méditerranée Orientale	16-33 %	5-31 %	0.11-1.17	0.37-2.60

La littérature fournit des chiffres très variables concernant ce taux d'extraction (tableau 8) :

Tableau 8

Provenance	Auteur	Technique d'extraction	Taux d'extraction	AF/AH
Côte californienne	DEGENS 1964	NaOH 0.3 N	30-60 %	
Mer de Behring	BOROVSKIY 1965	NaOH après hydrolyse HCl	24-29 %	
Choctawhatcheebay	PALACAS 1968	NaOH	10-50 %	
Mer Caspienne	BOROVSKIY 1969	NaOH	7-22 %	0.28-1.50
Lacs japonais	ISHIWATARI 1970	NaOH 0.1 N	20-36 %	0.3 -4.0
Grands lacs Canada	KEMP 1970	NaOH 0.1 N + Na ₄ P ₂ O ₇ 0.1N	21-36 %	1.4 -3.3
Côte Canadienne	RASHID 1970	NaOH-HCl-NaOH	50-80 %	
Mer Morte	NISSENBAUM 1972	NaOH après hydrolyse HCl	39-49 %	0.18-0.21

* Nous conviendrons de nommer (AF₂) et (AH₂) les composés extractibles de l'humine après attaque HF.

3.1.3.- Rapport AF/AH

Pour les composés humiques des sols, ce rapport traduit le degré de polymérisation qui est en rapport inverse avec la valeur AF/AH (DUCHAUFOR, 1970). Il présente ici un intérêt d'autant plus grand qu'il peut être suivi le long d'une même carotte. Ce paramètre varie pour nos échantillons, entre 0.11 et 2.60, ce qui correspond aux chiffres donnés par les auteurs (Tableaux 7 et 8).

3.1.4.- Discussion

L'étude du bilan du carbone lors de l'extraction des composés humiques met en évidence l'existence d'une fraction importante de produits extractibles. Cette importance quantitative confère une certaine représentativité de l'ensemble de la matière organique et donne une justification supplémentaire à cette étude.

Deuxième Partie : ETUDE DES ACIDES HUMIQUES

3.2.- CARACTERISATION DES ACIDES HUMIQUES

Pour caractériser les acides humiques des sédiments marins récents, nous nous sommes intéressés à quelques-unes des fonctions généralement étudiées chez les acides humiques de sols : fonctions acides, azotées, C-H aliphatiques et phénoliques, ainsi qu'à l'étude de leur encombrement moléculaire.

3.2.1.- Fonctions acides

Ainsi que l'atteste leur courbe de titration potentiométrique (figure 10), les composés humiques de nos échantillons présentent un caractère de polyacides faibles. Cette acidité est principalement liée à la dissociation de deux types de groupements acides : les groupements hydroxyles phénoliques et carboxyles. Cependant, dans nos produits, il semble que l'activité de ces derniers soit prédominante. En effet, un seul domaine d'Henderson apparaît, situé entre pH 5 et 6.5, dont nous pouvons penser qu'il est déterminé par l'acidité carboxylique.

* Spectroscopie infra-rouge

L'étude des acides humiques en infra-rouge fait apparaître l'existence d'importantes bandes d'absorption que l'on peut attribuer à la présence de groupements COOH : 2 700 - 2 500 cm⁻¹ (OH liés des acides carboxyliques) et surtout 1 715 cm⁻¹ (étirement de la liaison C = O) (THENG et al., 1967a).

En effet, ces bandes très prononcées dans les échantillons d'acides humiques purifiés par HF ou décationisés par passage sur résine H⁺ diminuent considérablement après salification des produits par passage sur résine Na⁺ ; de plus, cette diminution est accompagnée de l'apparition des bandes caractéristiques des carboxylates : 1 610 - 1 550 cm⁻¹ et 1 420 - 1 300 cm⁻¹ (BELLAMY, 1958). La persistance d'un léger épaulement à 1 715 cm⁻¹ après salification attesterait de l'existence de fonctions C = O non carboxyliques (figure 11).

Ces bandes qui résistent à l'hydrolyse acide semblent même s'accroître légèrement, relativement aux autres pics, dans les spectres des résidus (figure 15). Par contre, la mise en évidence des groupements phénols en infrarouge est délicate car leurs bandes caractéristiques se situeraient vers $1\ 220\text{ cm}^{-1}$ (TCHENG et al., 1967b), zone où interfèrent de nombreuses vibrations.

a) Hydroxyles phénoliques

La détermination graphique de ces groupements nous fournit des valeurs peu élevées (tableau 9) comparativement à celles trouvées dans les sols (SCHNITZER et al., 1972 ; CALVEZ, 1970).

Tableau 9. - Teneurs en hydroxydes phénoliques (exprimées en m.e. de matière organique sans cendres)

		OH phénoliques m.e./g
AH sédiments marins	Baie de l'Aiguillon BA II	0.7
	Golfe du Bénin GB I	0.5
	Golfe du Bénin GB IV	0.3
	RASHID 1970	0.5-2.5
AH sols	CALVEZ 1970	2.8-4.5
	SCHNITZER 1972	2.1-5.7

Il semblerait donc que les groupements hydroxyles phénoliques soient peu nombreux dans le cas des acides humiques d'origine marine. Ce fait est en accord avec les analyses fonctionnelles effectuées par RASHID et al. (1970), qui fournissent des teneurs très faibles en ces groupements dans le cas d'acides humiques de sédiments marins.

b) Groupements carboxyliques

Les teneurs de nos acides humiques en groupements carboxyles (tableau 10) sont très comparables à celles obtenues par RASHID et al. (1970) pour des acides humiques marins. Par contre, elles sont en moyenne inférieures à celles déterminées pour les sols (CALVEZ, 1970 - SCHNITZER et al., 1972). Il en est de même de l'oxygène engagé dans ces groupements ; en effet, il représente environ $1/3$ de l'oxygène de la molécule pour nos produits ; il en représente généralement près de la moitié pour les acides humiques terrestres.

Afin de préciser la distribution de ces groupements, nous avons comparé les résultats des dosages effectués avant et après hydrolyse acide (HCl 6N - tableau 10).

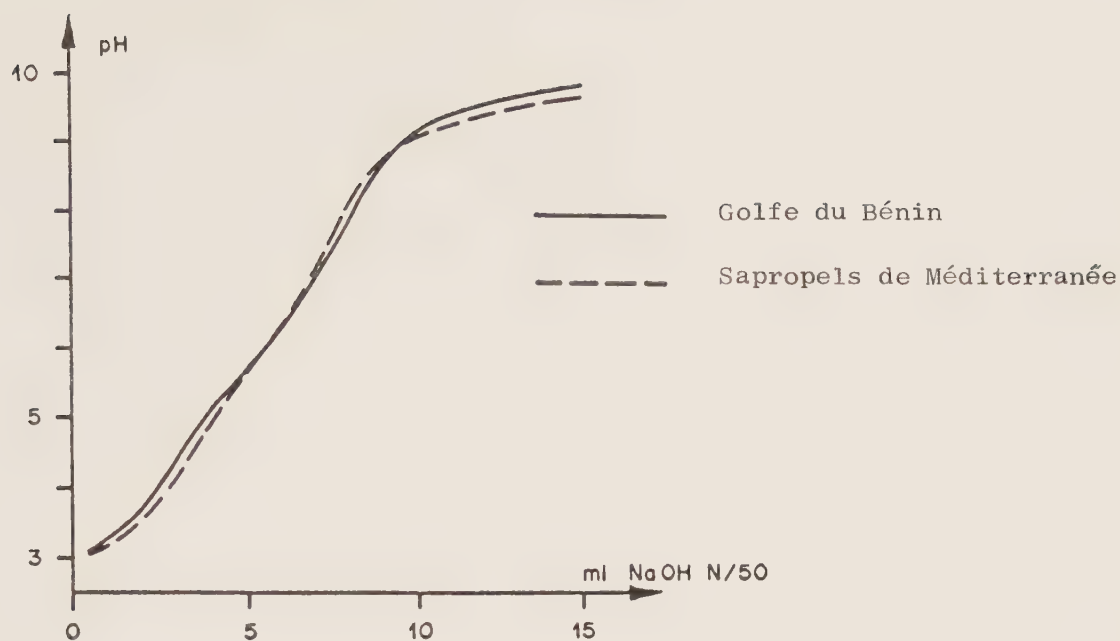


Figure 10.- Courbes de titrations potentiométriques des acides humiques marins

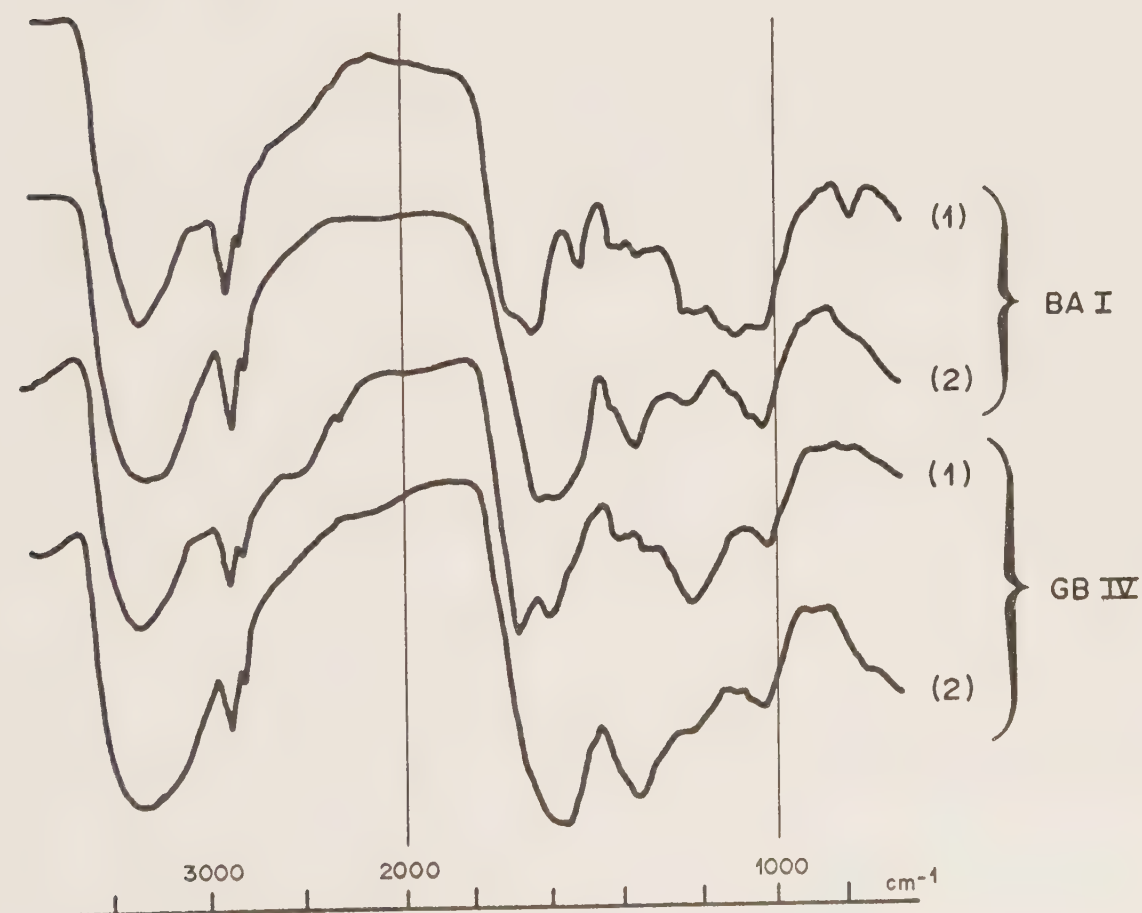


Figure 11.- Influence de la salification par passage sur résine Na^+ sur les caractéristiques spectrales des acides humiques.
 (1) AH décationisés (résine H^+)
 (2) AH salifiés (résine Na^+)

Tableau 10. - Etude des groupements carboxyliques (les valeurs de COOH sont exprimées en m.e./g d'acides humiques secs et sans cendres)

	COOH _t totaux	COOH _h des résidus d'hydrolyse	$\frac{\text{COOH}_h}{\text{COOH}_t}$	% O de AH engagé dans COOH _t	% O du résidu engagé dans COOH _h
BA II	2.17	1.40	65 %	24.1 %	44 %
VM II	3.29	2.42	74 %	34.2 %	53 %
VM III	3.33			39.5 %	
GG I	2.90			32.5 %	
GB I	2.92	2.02	69 %	34.6 %	45 %
GB II	3.47			38.4 %	
GB III	3.06			36.1 %	
GB IV	3.19	2.80	88 %	38.1 %	50 %

COOH_t : carboxyles totaux (rapporté au poids d'acides humiques avant hydrolyse)

COOH_h : carboxyles des résidus d'hydrolyse (rapporté au poids d'acides humiques avant hydrolyse)

Il faut cependant noter qu'il existe une incertitude en ce qui concerne l'évaluation des carboxyles liés au résidu d'hydrolyse ; en effet, une partie des groupements dosés peut provenir d'une néoformation en cours d'hydrolyse au niveau des doubles liaisons. Il semblerait, cependant, qu'une forte proportion des groupements carboxyles soit liée à la fraction non hydrolysable, la moitié de l'oxygène du résidu d'hydrolyse étant engagée dans ces groupements (tableau 10).

Les composés humiques de sédiments marins récents possèdent des caractères d'acides faibles principalement liés à l'existence de groupements carboxyles. Cette acidité semble cependant moins marquée que pour les acides humiques de sols ; les teneurs en groupements hydroxyles phénoliques de nos produits sont particulièrement basses. Cette faiblesse en fonctions oxygénées pourrait ainsi permettre d'expliquer en partie les valeurs en oxygène généralement peu élevées des analyses élémentaires (Annexe XIII).

3.2.2. - Fonctions azotées

Les connaissances actuelles concernant les formes et la distribution de l'azote dans les acides humiques de sols sont principalement basées sur l'étude des composés azotés libérés par hydrolyse acide. En effet, durant l'hydrolyse, une large fraction de l'azote total passe en solution, sous forme d'amino-acides, d'amino-sucres (glucosamine et galactosamine) et d'azote ammoniacal, on peut y ajouter de très faibles quantités de bases puriques et pyrimidiques (ANDERSON, 1961). Cependant, une part importante de l'azote n'est pas libérée par cette hydrolyse acide : il pourrait s'agir d'azote engagé dans des liaisons chimiques résistantes (SCHNITZER, 1972).

a) Azote total

Par rapport aux acides humiques de sols terrestres, les teneurs en azote de nos produits sont relativement élevées (annexes XIII et XVII) ; elle sont comparables à celles de la littérature concernant les acides humiques de sédiments sub-aquatiques : 5.43 % - 6.55 % (poids sec d'acides humiques sans cendres), KARAVAEV et al., 1960 ; 5 - 7 %, OTSUKI et al., 1967 ; 3.27 % - 5.63 %, KASATOCHKIN et al., 1967 ; 5.08 %, ISHIWATARI, 1970 ; 5.62 % - 6.83 %, KEMP 1970 ; 3.6 % - 5.6 %, RASHID et al., 1970 (Annexe XVI)

L'importance de l'azote dans les organismes vivant en milieu aquatique pourrait être la cause de ce phénomène. En effet, d'après HARVEY (1957), les valeurs du rapport C/N du plancton frais sont en moyenne de 5.88 pour le phytoplancton et de 6.25 pour le zooplancton ; SCHNITZER et al., (1962) trouvent de même une teneur en azote de 11.52 % du poids sec pour un échantillon de zooplancton du lac Ontario (Canada), et OTSUKI et al. (1967), de 9.22 % pour une algue planctonique (*Senedesmus*) du lac Haruna (Japon).

b) Azote hydrolysable- *Azote hydrolysable total*

Le taux d'azote hydrolysable a été déterminé à partir des analyses élémentaires organiques effectuées sur les acides humiques avant et après l'hydrolyse (en tenant compte de la perte de poids et des taux de cendres) (Annexes XIII et XIV).

L'hydrolyse acide libère une fraction très variable de l'azote total des acides humiques : 27 % - 83 % (tableau 11) ; ce qui représente une gamme de valeurs plus étendue que pour les acides humiques de sols terrestres : 40 % - 80 % (BREMNER, 1967). Il semble d'ailleurs que les réactions de nos acides humiques à l'hydrolyse soient directement influencées par leurs teneurs en azote total. En effet, une relation linéaire lie cette teneur en azote à la perte de poids au cours de l'hydrolyse (tableau 11, figure 12) ; d'autre part, une relation curvilinéaire semble exister entre cette même teneur en azote et le taux d'azote hydrolysable (figure 13, courbe 1).

- *Azote aminé hydrolysable*

Dans cette étude, nous n'avons abordé que la fraction aminée de l'azote hydrolysable ; elle y occupe d'ailleurs une large place (58 à 97 % de l'azote hydrolysable), ce qui est en général plus élevé que pour les acides humiques de sols (40 à 80 % de l'azote hydrolysable) (BREMNER, 1967). Il est en général admis que l'hydrolyse acide des acides humiques libère les amino-acides engagés dans des combinaisons peptidiques. Nous avons donc voulu mettre en évidence l'existence des liaisons peptidiques dans nos acides humiques en nous aidant de la spectroscopie infra-rouge.

- *Mise en évidence des liaisons peptidiques par spectroscopie infra-rouge*

L'étude des spectres d'absorption infra-rouge fait apparaître l'existence de bandes pouvant être attribuées à ce caractère peptidique : 1 680 - 1 620 cm⁻¹ (liaisons CO des amides I) ; 3 500 - 3 400 cm⁻¹ (NH libres) ; 1 550 - 1 510 cm⁻¹ (amides II) (STEVENSON et al., 1971 ; ISHIWATARI, 1967).

Tableau 11. - Etude de la distribution de l'azote au cours de l'hydrolyse (HCl 6N) des acides humiques de sédiments marins.

Echant.	N total	N hydrolysable		N non hydrolysable	% acide aminé eq. Leucine hydrolysables	Fraction hydrolysable (perte de pds)
		N aminé	N non aminé			
BA I	6.55 %	56 %	27 %	17 %	35.2 %	67 %
BA II	5.40 %	60 %	14 %	26 %	30.3 %	52 %
VM I	4.16 %	49 %			19.0 %	42 %
VM II	4.67 %	45 %	22 %	33 %	19.8 %	41 %
VM III	4.42 %	45 %	17 %	38 %	18.6 %	38 %
GG I	4.32 %	39 %	20 %	41 %	15.9 %	39 %
GB I	4.15 %	29 %	21 %	50 %	11.3 %	36 %
GB II	3.39 %	29 %	1 %	70 %	9.2 %	28 %
GB III	3.39 %	26 %	1 %	73 %	8.2 %	29 %
GB IV	3.23 %	23 %	10 %	67 %	7.1 %	25 %
SMO I	3.69 %	38 %	1 %	61 %	13.0 %	37 %
SMO II	3.93 %	27 %	9 %	64 %	9.9 %	27 %
SMO III	3.98 %	27 %	17 %	56 %	9.9 %	34 %
SMO IV	3.63 %	33 %	2 %	63 %	11.1 %	35 %

N.B. Les valeurs de l'azote total, du taux d'amino-acides et de la fraction hydrolysable, sont rapportées au poids d'acides humiques secs et sans cendres.

Cette dernière bande est d'ailleurs très apparente dans les spectres d'acides humiques de sédiments sub-aquatiques et de podzols. La région 1 680 - 1 620 cm - 1 étant une zone où interfèrent de nombreuses vibrations, nous avons préféré nous en tenir à l'étude des bandes 1 550 - 1 510 cm - 1. Afin de vérifier son attribution, nous avons considéré l'influence de l'hydrolyse sur les spectres d'acides humiques (figure 15). Les spectres des résidus d'hydrolyse permettent d'observer : l'atténuation des bandes 3 500 - 3 400 cm - 1 (accompagnée d'un déplacement vers 3 500 cm - 1), celle des bandes 1 680 - 1 620 cm - 1 ne laissant qu'un pic à 1 610 cm - 1 pouvant être attribué à la liaison C = C (WAGNER *et al.*, 1965) et la disparition de la bande 1 550 - 1 510 cm - 1.

Aussi, à partir de spectres établis à l'aide de prises identiques, de 14 acides humiques (1.8 mg), nous avons déterminé par planimétrie, l'importance de la bande 1 550 - 1 510 cm - 1 (figure 15, tableau 12);

Tableau 12

	BA I	BA II	VM I	VM II	VM III	GG I	GB I
% acides aminés eq. Leucine hydrolysables rapporté au poids d'AH avec cendres	30 %	29 %	18 %	18 %	18 %	15 %	11 %
Surface du pic IR 1 550 - 1 510 cm - 1 u. arbitraires	46	37	19	13	12	8	5

	GB II	GB III	GB IV	SMO I	SMO II	SMO III	SMO IV
% acides aminés eq. Leucine hydrolysables rapporté au poids d'AH avec cendres	9 %	8 %	7 %	13 %	10 %	10 %	11 %
Surface du pic IR 1 550 - 1 510 cm - 1 u. arbitraires	1	2	2	6	3	4	4

Nous avons ensuite comparé ces valeurs aux quantités d'acides aminés libérées par hydrolyse acide. Malheureusement, les spectres infra-rouges ayant été établis en transmission, les valeurs des surfaces des pics ne seraient directement comparables aux quantités d'acides aminés hydrolysés qu'après avoir transformé le spectre point par point à l'aide de la relation liant l'absorption et la transmission par rapport à la ligne de base : $A = 2 - \log T$ (A : absorbance ; T : transmission ; I/I_0 , Intensité résiduelle/Intensité incidente). Nous avons essayé cependant de traiter statistiquement ces données pour essayer de mettre en évidence l'existence d'une relation entre ces deux types de valeurs.

La recherche d'une relation polynomiale entre ces variables nous a conduit à une régression linéaire acceptable : coefficient de corrélation de 0.97 (tableau 13) ; mais une régression du deuxième ordre offre une amélioration statistique importante :

Figure 12.- Relation entre le taux d'azote des acides humiques (secs sans cendres) et la perte de poids à l'hydrolyse

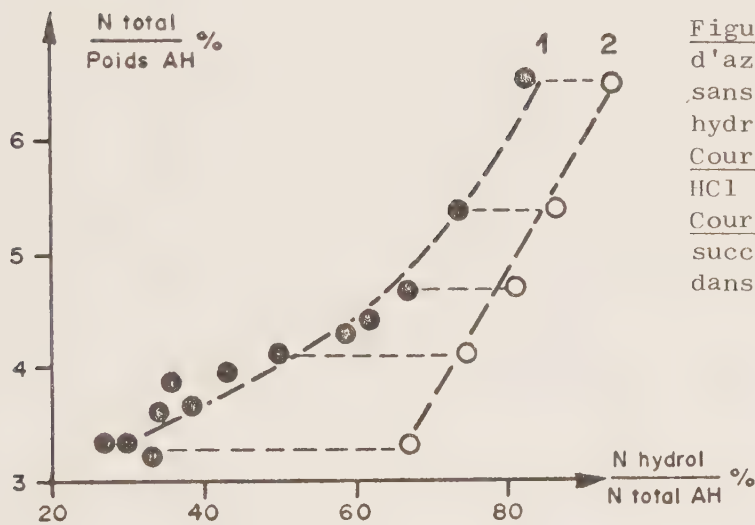
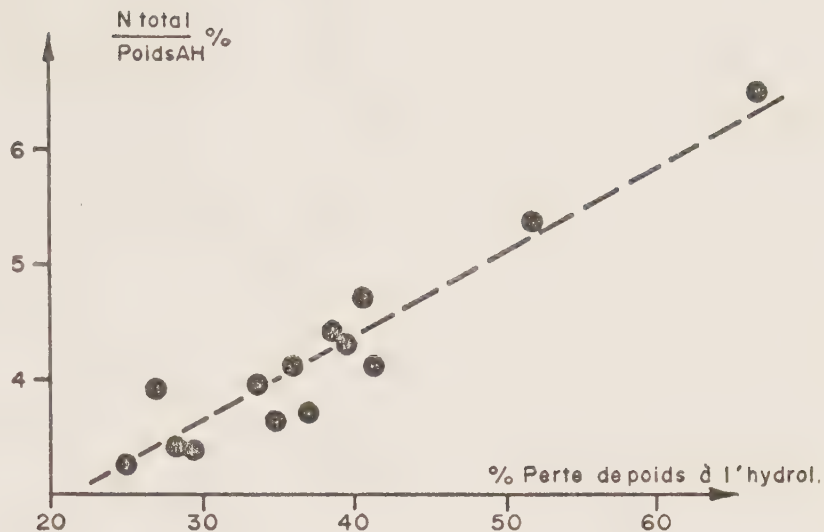
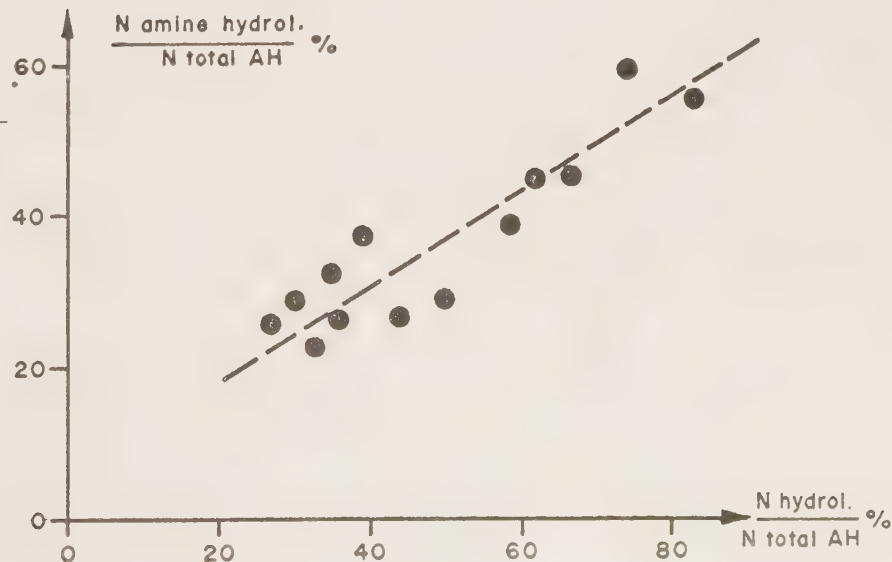


Figure 13.- Relation entre le taux d'azote des acides humiques (secs, sans cendres) et le taux d'azote hydrolysable.

Courbe 1 : au cours de l'hydrolyse HCl 6N

Courbe 2 : au cours des 3 hydrolyses successives HCl 6N, HCl 6N et HCl 6N dans H₂O₂.

Figure 14.- Relation entre l'azote hydrolysable total et l'azote hydrolysable aminé des acides humiques.



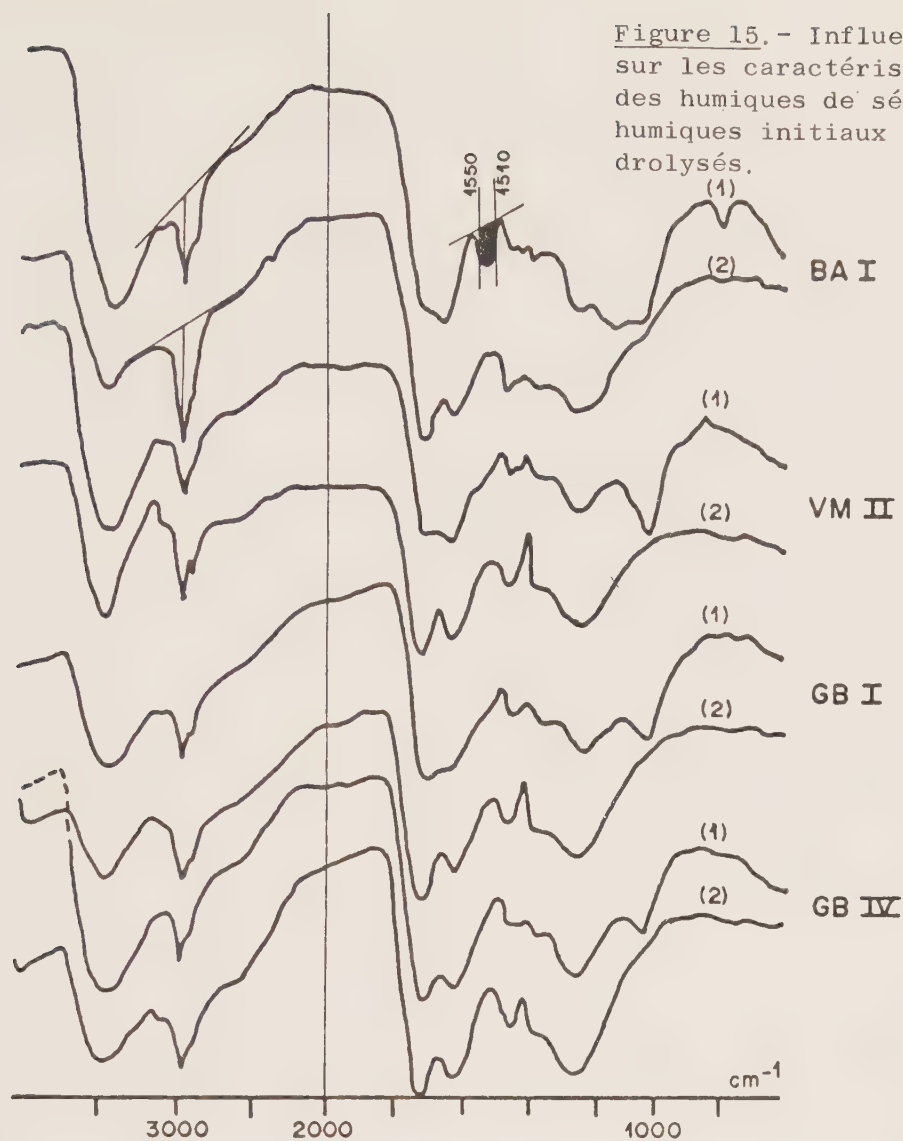
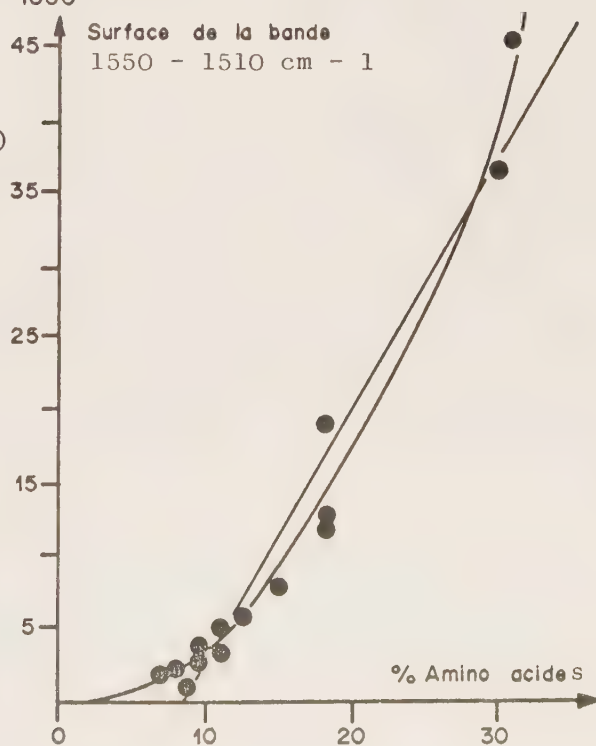


Figure 16.- Relation entre le taux d'acides aminés (poids équivalent Leucine) libérés par hydrolyse HCl 6N des acides humiques marins et la surface de la bande 1550 - 1510 cm - 1 en infra-rouge.



- diminution sensible de la somme des carrés des écarts.

De plus, la parabole de régression passe très près de l'origine, ce qui n'était pas le cas pour la droite (figure 16). Le passage à un ordre supérieur n'apporte pas d'avantages appréciables. Il apparaît donc que la bande de 1 550 cm⁻¹ - 1 510 cm⁻¹ est étroitement liée à la quantité d'acides aminés mise en solution au cours de l'hydrolyse. Il semble donc que l'on puisse bien attribuer cette bande à la présence de liaisons peptidiques dans nos molécules d'acides humiques.

Tableau 13.- Recherche d'une relation polynomiale entre les quantités d'acides aminés équivalent Leucine libérés par hydrolyse acide (HCl 6N) et les surfaces du pic 1 550 cm⁻¹ - 1 510 cm⁻¹ déterminées par planimétrie.

Ordre de la relation	Coefficient de corrélation	Somme des carrés des écarts	Equations des lignes de régression
1er Ordre	0,97	1 255,71	$y = 1,84 x - 15,64$
2ème Ordre		100,88	$y = - 0,21 x^2 + 0,055 x - 0,016$

- Etude des amino-acides hydrolysables

Comparées aux valeurs admises pour les sols : 10.5 % (FELBECK, 1971), 10-20 % (PIPER *et al.*, 1968), les quantités d'acides aminés équivalent Leucine libérés par hydrolyse peuvent être très importantes : 7 à 35 % (du poids d'acides humiques secs et sans cendres), les valeurs établies pour les échantillons de la Baie de l'Aiguillon étant les plus fortes, 30.3 - 35.2 % (tableau 11).

Il est d'autre part intéressant de constater qu'une relation linéaire semble exister entre les taux d'azote aminé hydrolysable (par rapport à l'azote total des acides humiques) et ceux d'azote hydrolysable (par rapport à l'azote total des acides humiques (figure 14), ce qui semble indiquer que la proportion d'azote aminé dans l'azote hydrolysable est toujours sensiblement la même (environ 70 %). D'autre part, les chromatographies sur papier effectuées à partir des hydrolysats permettent de mettre en évidence la présence d'une vingtaine d'acides aminés classiques : Leucine - Isoleucine - Valine - Acide aspartique et glutamique, etc... (figure 17). Cependant, cette technique de chromatographie ne nous a pas permis d'apprécier d'éventuelles différences pouvant exister dans les distributions relatives de ces produits (BROWN, 1972 ; NISSENBAUM, 1972).

c) Azote aminé non hydrolysable

Les résidus d'hydrolyse possèdent encore des teneurs non négligeables d'azote : 2.50 - 3.47 % du poids de résidu sec sans cendres (annexe XIV), ce qui représente 17 à 73 % de l'azote total des acides humiques initiaux.

Afin de caractériser la forme de cet azote, nous avons procédé à une seconde hydrolyse acide, destinée à s'assurer de l'efficacité de la première, suivie d'une autre hydrolyse acide (HCl 6N), en milieu oxydant (3 % H₂O₂) (PIPER *et al.*, 1972). PIPER et POSNER considèrent que cette hydrolyse oxydante permettrait de libérer des amino-acides engagés dans des liaisons, non hydrolysables, avec les phénols.

De telles liaisons sont connues chez les acides humiques de sols (HAIDER *et al.*, 1965 ; FLAIG, 1966) et chez certains de leurs précurseurs (METCHE *et al.*, 1970 ; ANDREUX *et al.*, 1971). La présence d'eau oxygénée transformerait, d'après ces auteurs, les structures telles que I en structures telles que II par oxydation, les amino-acides étant alors extractibles par HCl 6N (figure 18).

L'azote solubilisé lors de la deuxième hydrolyse acide (HCl 6N) : 4.6 - 7.1 % (de l'azote total des acides humiques initiaux) comparé à celui de la première : 33 - 86 %, atteste de l'efficacité du premier traitement ; par contre, l'hydrolyse en présence de H₂O₂ libère 6 à 28 % d'azote essentiellement constitué d'azote aminé (84 - 99 % de l'azote hydrolysable) (tableau 14).

Nos acides humiques possèdent donc une importante proportion d'amino-acides non hydrolysables par un traitement classique (HCl 6N). Ces acides aminés représentent en équivalents Leucine 3.3 à 8.9 % du poids du polymère humique (sec et sans cendres). Ce phénomène laisse supposer que des liaisons non amidiques entrent en jeu dans les relations acides humiques - acides aminés. De plus, ce type d'azote aminé est loin d'être négligeable puisque dans beaucoup de nos échantillons, ils approchent et même, à la limite (pied du Golfe du Bénin) dépassent en quantité l'azote engagé dans des liaisons peptidiques. Il est également intéressant de constater que la relation curvilinéaire observée entre la teneur en azote des acides humiques et l'azote hydrolysable (HCl 6N) devient linéaire si on regroupe dans cette dernière variable l'azote obtenu lors des trois hydrolyses successives (HCl 6N, HCl 6N, et HCl 6N dans H₂O₂ (figure 13, courbe 2).

3.2.3.- Groupements C - H aliphatiques

Les données concernant les structures aliphatiques des acides humiques sont très restreintes dans la littérature actuelle (WRIGHT *et al.*, 1961 ; ISHIWATARI, 1969 ; KHAN, 1971). La principale technique d'investigation utilisée par les auteurs est l'oxydation sous courant d'air, suivant la technique préconisée pour l'étude de l'aromaticité des charbons (MAZUMDAR *et al.*, 1957). Appliquée aux acides humiques, elle a permis l'estimation des quantités relatives de carbones aliphatiques et aromatiques dans certains acides humiques de sols (WRIGHT *et al.*, 1961 ; KHAN, 1971). Cependant, cette méthode présente de nombreux inconvénients, notamment l'augmentation de l'aromaticité apparente, en présence d'hydrates de carbone et de protéines (ISHIWATARI, 1969). Aussi, pour l'étude de ce caractère aliphatique, nous avons préféré nous en tenir à l'appréciation de son importance à l'aide de techniques telles que l'infra-rouge, l'analyse élémentaire et l'analyse thermogravimétrique.

- Spectroscopie infra-rouge

Le caractère aliphatique de nos produits est indiqué par la présence et l'importance des bandes 2 940 cm⁻¹, 2 860 cm⁻¹ (vibrations des liaisons C - H des groupements CH₃), de même que par l'existence des bandes 1 450 cm⁻¹,

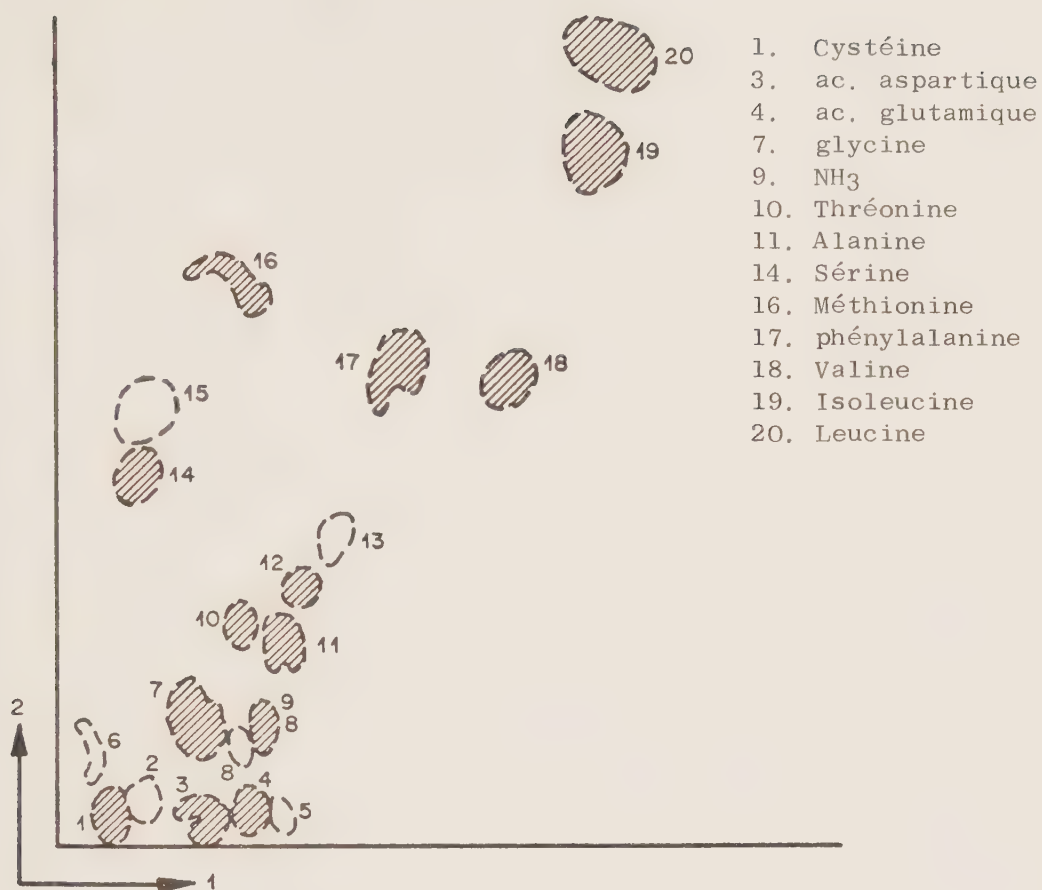


Figure 17.- Chromatographie sur papier des amino-acides libérés par hydrolyse acide HCl 6N des acides humiques du Golfe du Bénin.

1. : Butanol II - acide formique - eau (7/1/2)
 2. : Ethylméthylcétone - pyridine - eau (70/15/15)

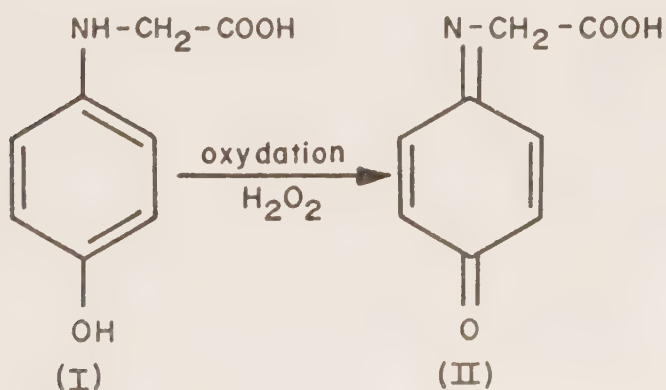


Figure 18.- D'après PIPER et POSNER (1972a)

Tableau 14.- Distribution de l'azote au cours des différentes hydrolyses

	% N hydrolysé/N total			% N aminé/N total			% N aminé/N hydrolysable			% Amino-acides équivalent Leucine/AH sans cendres		
	H1	H2	H3	H1	H2	H3	H1	H2	H3	H1	H2	H3
BA I	83.5	4.6	6.0	55.9	4.2	5.4	67	91	90	35.2	2.6	3.3
BA II	73.5	4.8	8.3	59.4	4.1	8.2	81	86	99	30.3	2.1	4.2
VM II	66.8	5.1	9.9	45	4.5	9.3	66	88	94	19.8	2.0	4.1
GB I	50.0	4.7	19.0	28.9	4.5	15.9	58	96	84	11.3	1.8	6.2
GB IV	32.9	7.1	28.0	23.4	6.1	27.0	73	86	97	7.1	1.8	8.2
SMO I	39.3			37.7	7.7	19.4	95			13.0	2.6	6.7
SMO IV	35.3			33.0	6.6	24.5	93			11.1	2.3	8.9

H1 = 1ère hydrolyse HCl
H2 = 2ème hydrolyse HCl
H3 = 3ème hydrolyse : dans H₂O₂

1 370 cm - 1, 1 465 cm - 1, 1 340 cm - 1, que l'on pourrait attribuer respectivement à $C - CH_3 - CH_2$ et CH (BELLAMY, 1958 - Figure 19, Annexes XVIII à XX).

Par leur intensité, ces bandes, particulièrement dans les régions 2 940 cm - 1, 2 860 cm - 1 et 1 465 cm - 1, différencient nettement les acides humiques des sédiments sub-aquatiques de ceux extraits des sols (figure 19), exception faite des acides humiques de podzol qui présentent des pics marqués dans la région 2 940 cm - 1, 2 860 cm - 1 (STEVENSON et al., 1971).

- Etude du rapport H/C

Les analyses élémentaires des acides humiques de vases marines présentent des teneurs en hydrogène plus élevées que celles généralement trouvées pour leurs homologues terrestres. Les rapports atomiques H/C, dont les valeurs peuvent être mises en relation avec le caractère aliphatique d'une substance permettent la même distinction (acides humiques marins : $H/C = 0.98 - 1.41$; acides humiques terrestres : $H/C = 0.46 - 0.91$) ; seuls les podzols présentent une certaine analogie avec les sédiments marins ($H/C = 1.01 - 1.20$) (Annexes XVI et XVII).

- Analyse thermogravimétrique

Dix acides humiques, extraits des échantillons de sédiments marins ont été pyrolysés jusqu'à 600°C sous azote en programmation de température (4°C/mn), suivant un mode opératoire utilisé pour caractériser les kérogènes (ESPITALIE et al., 1973) : ainsi, les valeurs de la perte de poids de ces produits, à 600°C permettent leur classification en fonction de leur teneur relative en structures latérales et en particulier en structures aliphatiques ; l'application aux acides humiques de cette méthode de classification semble donner de bons résultats : en effet, les pertes de poids obtenues à 600°C, variant de 45 à 65 % (figure 21) apparaissent comme étant en bonne corrélation avec les valeurs des rapports atomiques H/C (fig. 20). On observe de même que les échantillons qui perdent le plus de poids sont aussi ceux qui présentent dans leur spectre infra-rouge les bandes $C - H$ aliphatiques les plus intenses.

- Résistance à l'hydrolyse

Il est intéressant de noter que les structures aliphatiques semblent généralement peu affectées par l'hydrolyse acide. Ainsi, après un traitement acide (HCl 6N au reflux pendant 16 heures), les spectres infra-rouges présentent des bandes caractéristiques restant très intenses et paraissant même prendre une importance accrue par rapport au reste du spectre (figure 15). Une estimation de l'importance de ces bandes par mesure de leur intensité (figure 15) permet de mettre en évidence la résistance à l'hydrolyse d'une partie importante des structures aliphatiques (tableau 15).

Il en est de même des rapports atomiques H/C qui ne subissent qu'une très légère diminution (annexes XIII et XIV). Cette stabilité à l'hydrolyse d'une grande partie des structures aliphatiques semble indiquer que ces dernières présentent des liaisons directes avec le noyau résistant de la molécule humique.

Déjà signalée par quelques auteurs travaillant sur les vases lacustres (ISHIWATARI, 1969 ; GOH et al., 1971), l'importance des structures aliphatiques peut être fortement influencée par la nature des précurseurs

(OTSUKI et al., 1968), mais aussi peut-être par l'effet protecteur des conditions de sédimentation en milieu anaérobique.

Tableau 15.- Influence de l'hydrolyse sur les structures CH aliphatiques

	(1)	(2)	(3)	(4)
BA I	100	144	48	52%
BA II	100	175	84	16%
VM II	100	136	80	20%
GB I	100	108	69	31%
GB IV	100	108	81	19%

- (1) : Référence = intensité ramenée à 100, de la bande 2 940 cm⁻¹ dans le spectre d'acides humiques initiaux
 (2) : Intensité de la bande 2 940 cm⁻¹ dans le spectre d'acides humiques hydrolysés sans correction de la perte de poids au cours de l'hydrolyse
 (3) : Intensité de la bande 2 940 cm⁻¹ dans le spectre d'acides humiques hydrolysés corrigée de la perte de poids
 (4) : Perte relative des structures aliphatiques : $\frac{(3) - (1)}{100}$

3.2.4.- Fonctions phénoliques

L'étude des unités structurales phénoliques, des acides humiques des sols, obtenues par différentes méthodes de scission (oxydation, réduction) ont permis de conclure que ceux-ci étaient formés par un grand nombre de composés phénoliques combinés de diverses manières (FLAIG, 1971). La nature des liaisons dans lesquelles sont engagés les cycles aromatiques entre-eux est encore mal connue (JACKSON et al., 1972) ; cependant, les réactions de condensations oxydatives d'o et p diphénols semblent jouer un grand rôle dans la constitution des matrices polyphénoliques (FLAIG, 1966).

L'origine de ces composés phénoliques peut être diverse : ils peuvent dériver de constituants phénoliques des plantes : flavonoles, flavanols, catéchines, etc... (COULSON et al., 1960) ; être formés par synthèses microbiennes (HAIDER et al., 1967 ; MARTIN et al., 1971) ; ou résulter de la dégradation de la lignine (JACQUIN, 1963 ; FLAIG, 1966 ; BRUCKERT et al., 1967).

La dégradation réductrice par l'amalgame de sodium permet d'isoler un certain nombre de monomères phénoliques. BURGESS (1963) considère que les composés solubilisés étaient liés par des ponts éther expliquant ainsi leur libération au moment de la réaction réductrice.

a) Composés phénoliques isolés des acides humiques de sols terrestres

Dans les produits isolés par réduction à l'amalgame de sodium à partir d'acides humiques de trois sols (rendzine, sol brun acide, podzol), la chromatographie en phase gazeuse permet de mettre en évidence

Figure 19.- Spectres infra-rouges d'acides humiques (dialysés et dé-cationisés).

AH terrestres : (1) rendzine
(2) Sol brun
acide
(3) Podzol

AH marins : (4) BA I
(5) SMO I
(6) VM II
(7) GB III

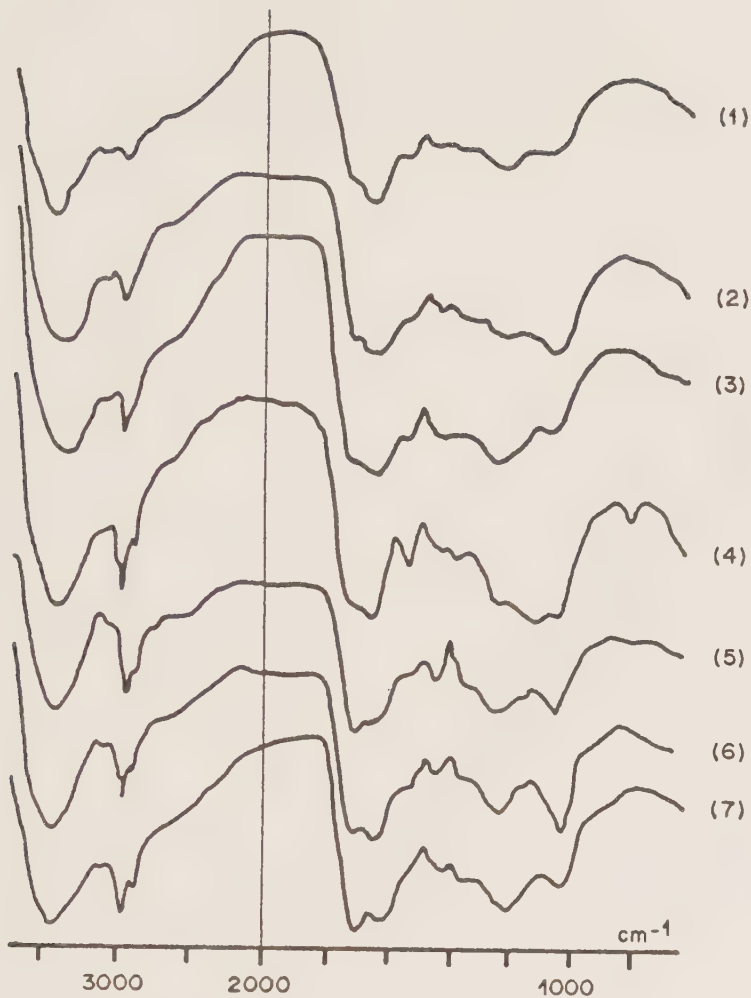
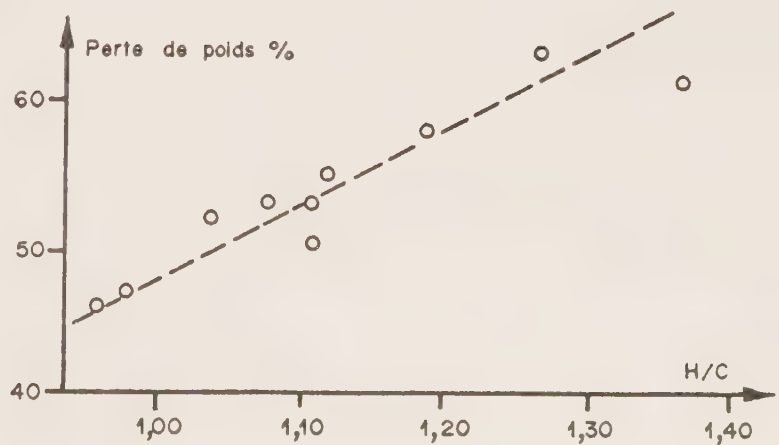


Figure 20.- Relation entre la perte de poids des acides humiques à 600°C, sous N₂, et leur rapport H/C



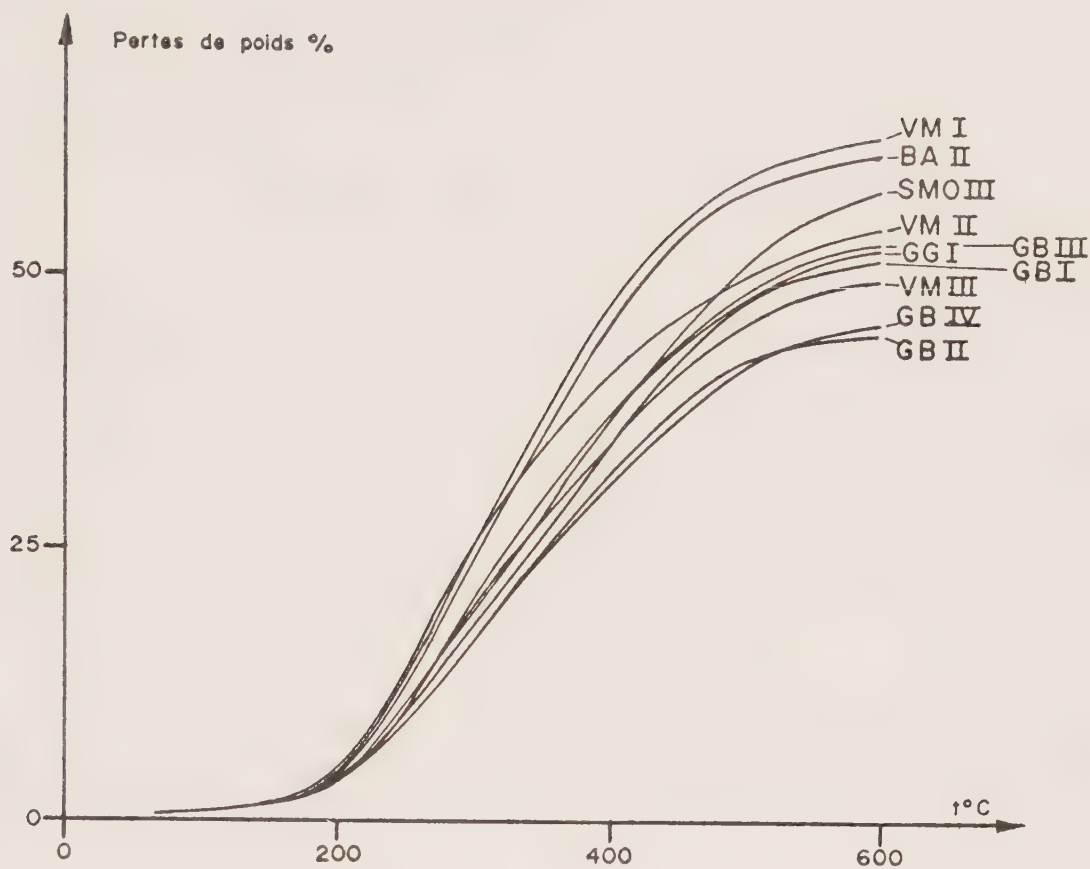


Figure 21.- Courbes des pertes de poids des acides humiques au cours de pyrolyses en programmation de température (4°C/mn) sous atmosphère d'azote.

l'existence en quantités appréciables, de monomères phénoliques : acide p-hydroxybenzoïque, acide vanillique, acide résorcylique, pyrocatechol, résorcinol, phloroglucinol et d'un certain nombre de composés non identifiés (figures 22 et 23). Le phloroglucinol et le résorcinol, qui sont particulièrement importants dans l'acide humique du A₁ de podzol, sont généralement considérés comme issus soit de dégradation de flavonoïdes, soit de synthèse microbienne.

b) Composés phénoliques isolés des acides humiques de sédiments marins

Contrairement aux acides humiques de sols terrestres, les rendements en composés phénoliques obtenus par l'amalgame de sodium sont extrêmement faibles dans le cas des acides humiques de vases marines (tableau 16). Les composés extraits par l'acétate d'éthyle sont particulièrement pauvres en acides phénols (figure 22). En revanche, l'étude de la fraction phénol présente un intérêt tout particulier : si la région des chromatogrammes comprise entre 80°C et 200°C est quasiment dépourvue de pics (notamment des pics représentatifs du catéchol, du résorcinol et du phloroglucinol), celle comprise entre 200°C et 280°C présente des pics très comparables à ceux obtenus pour les acides humiques de sols, aussi bien par leur température de sortie, que par leur intensité (figure 23). Malheureusement, les produits de cette région n'ont pu être identifiés.

Une autre différence importante entre les acides humiques de sols terrestres et ceux extraits de vases marines, est la présence chez ces dernières, d'une masse importante de produits élués après 280°C. Ce phénomène suggère l'existence de composés complexes et plus lourds sur la nature desquels il nous est actuellement impossible de conclure.

L'étude des fonctions phénoliques des acides humiques marins fait ressortir deux résultats importants :

- un rendement extrêmement faible en composés phénoliques ;
- l'absence quasi totale d'o et p-diphénol.

Ces résultats doivent être actuellement interprétés avec prudence. On peut cependant remarquer que la faible teneur en composés phénoliques récupérables par réduction à l'amalgame de sodium peut être rapprochée des valeurs peu élevées concernant l'activité liée aux OH phénoliques libres. Ce faible rendement pourrait résulter de différences structurales importantes, séparant les acides humiques terrestres et marins. En effet, des études récentes (PIPER et al., 1972b) sur les mécanismes de clivages par l'amalgame de sodium tendent à montrer que l'hydrogène atomique (ou naissant) issu de la réaction $\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{NaOH}$ serait à l'origine de ces clivages. En raison de ses propriétés électrophiles, l'hydrogène atomique attaquerait les structures riches en électrons. En particulier dans le cas du diphényl-éther (III), il briserait un des ponts existant entre les cycles aromatiques et l'atome d'oxygène riche en électrons (figure 24). Par contre, l'existence d'atomes de carbone saturés, comme c'est le cas dans l'hydroxydiphenylméthane (IV) (figure 24) entraverait l'action du système réducteur.

Ces différences structurales, si elles se traduisent par un rendement faible en composés aromatiques simples (phénols et acides phénols) chez les acides humiques marins, se traduisent aussi par l'existence de composés certainement plus complexes et plus lourds qui apparaissent en fin de chromatographie.

Tableau 16.- Comparaison des rendements en composés phénoliques des acides humiques de sols terrestres et de sédiments marins récents. Les estimations quantitatives représentent les hauteurs des pics obtenus en chromatographie en phase gazeuse à partir de 1 mg de carbone des acides humiques initiaux (atténuation : 64.10^3 , sensibilité : 5 mV).

			A.H. sols ter.			A.H. de sédiments marins					
	Attribution des pics	T° de sortie °C	R *	SBA **	P ***	BAII	VMII	GG I	GBI	GBIV	SMOIII
PHENOLS	Pyrocatechol (1)	135	+	+	+	-	-	-	-	-	-
	Résorcinol (2)	143	-	-	++++	-	-	-	-	-	-
	Pyrogallol (3)	164	+	-	-	-	-	-	-	-	-
	Phloroglucinol (4)	175	-	-	++++	-	-	-	-	-	-
	(5)	177	+++	-	-	-	-	-	-	-	-
	(6)	180	+	-	+++	-	-	-	-	-	-
	(7)	211	++	+	+	++	+	++	++	+	-
	(8)	247	++++	++	+++	-	-	++++	+	+++	++
ACIDES	(9)	133	++	++	+++	-	+	+	-	-	+
	(10)	142	+	-	+	-	+	-	-	-	-
	Ac. salicylique (11)	156	+	+	-	-	+	-	+	-	-
	Ac. p-hydroxybenzoïque (12)	170	-	++	-	-	-	-	-	-	-
	Ac. o-amino-benzoïque (13)	173	-	+	+	-	-	-	-	-	-
	Ac. vanillique (14)	183	+	++++	++++	-	-	-	-	-	-
	Ac. résorcinique (15)	190	+	++	++	-	-	-	-	-	-
	Ac. syringique (16)	197	-	+	+	-	-	-	-	-	-

+ = 50 - 150 mm

++ = 150 - 250 mm

+++ = 250 - 350 mm

++++ = supérieur à 350 mm

- = inférieur à 50 mm

* R = rendzine

** SBA = sol brun acide

*** P = podzol

ACIDES PHÉNOLS

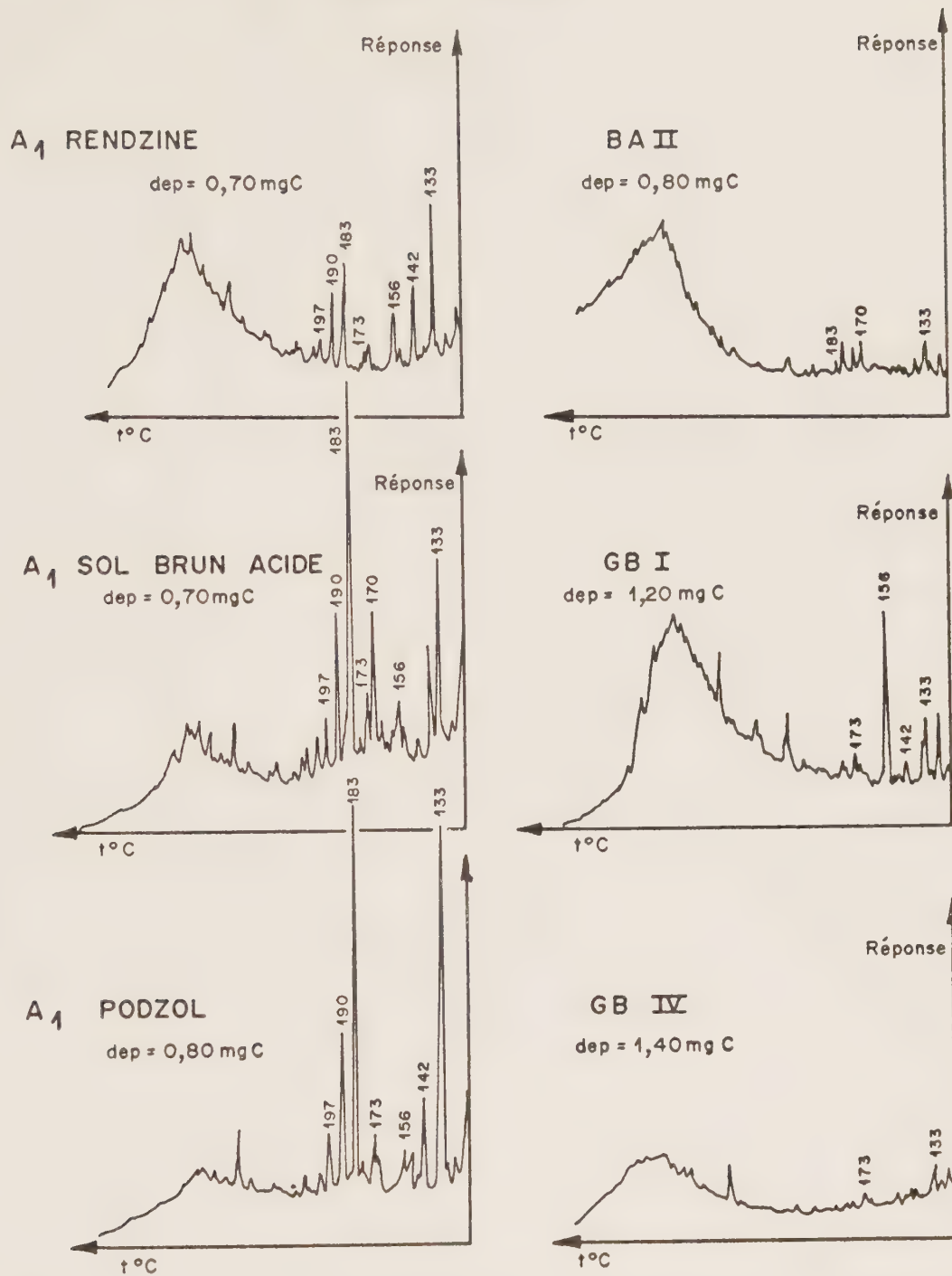


Figure 22.- Séparation par chromatographie en phase gazeuse des acides phénols résultant de la réduction par l'amalgame de sodium, d'acides humiques de sols et de sédiments marins récents.

N.B.: Afin de comparer les échantillons entre eux, les déposes indiquées (dép.) correspondent aux quantités de carbone des acides humiques initiaux nécessaires à l'établissement de chacun des chromatogrammes.

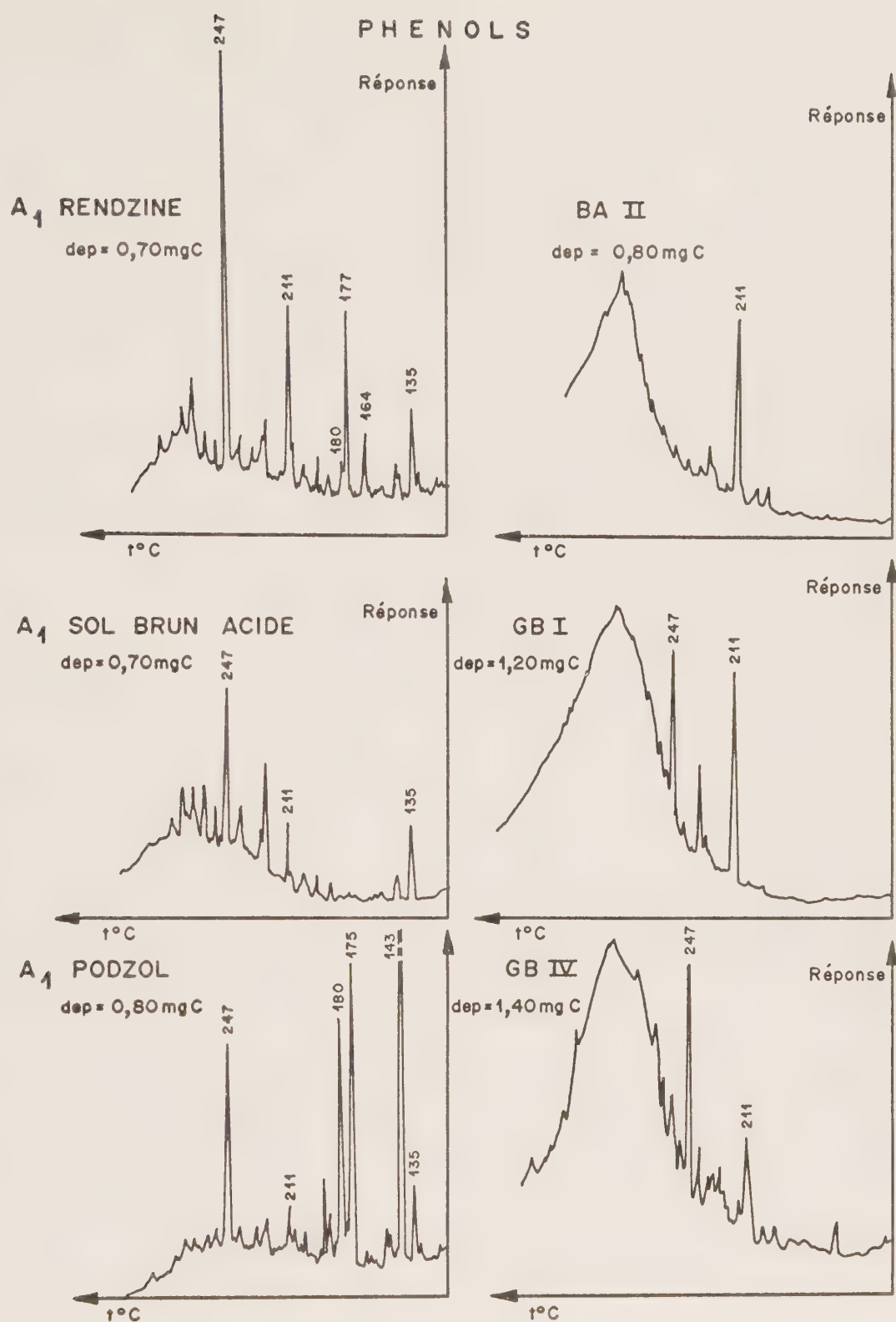


Figure 23.- Séparation par chromatographie en phase gazeuse des phénols résultant de la réduction par l'amalgame de sodium, d'acides humiques de sols et de sédiments marins récents.

N.B.: Afin de comparer les échantillons entre eux, les déposes indiquées (dép.) correspondent aux quantités de carbone des acides humiques initiaux nécessaires à l'établissement de chacun des chromatogrammes.

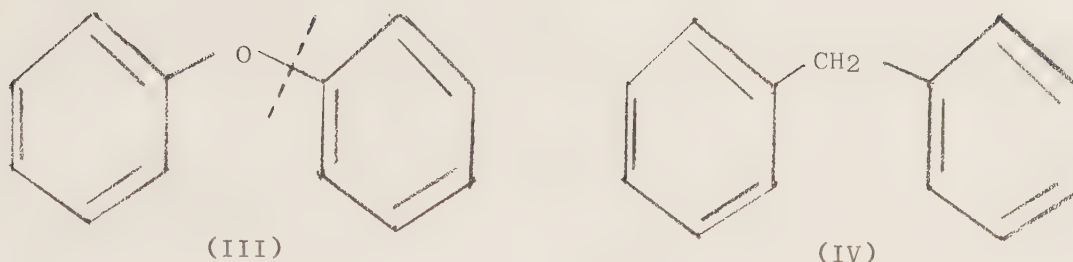


Figure 24 - Types de structures chimiques sensibles (III) ou résistantes (IV) à la dégradation réductrice par l'amalgame de sodium (d'après PIPER et POSNER, 1972b).

3.2.5.- Encombrement moléculaire

La filtration sur gel Sephadex est de plus en plus utilisée pour l'étude de structures et des propriétés chimiques des composés à haut poids moléculaire. La séparation des produits sur ces gels de dextrane se faisant en fonction de leur encombrement, a permis l'appréciation des poids moléculaires de quelques composés humiques (BAILLY et al., 1968 ; DUBIN et al., 1968 ; JACQUIN et al., 1971).

a) Distribution du carbone

Le tableau 17 fournit la distribution du carbone des acides humiques au cours du fractionnement. Nous pouvons en tirer les remarques suivantes :

- les acides humiques des sédiments étudiés ne sont pas constitués de molécules de tailles uniformes ;
- les échantillons étudiés ne présentent pas d'importantes différences dans leur spectre de distribution ;
- les fractions d'acides humiques les plus importantes semblent se situer dans le domaine de séparation des gels de grades les plus élevés, suggérant le fait que les encombrements moléculaires (voire le poids moléculaire) de ces substances humiques, est élevé : 35 à 48 % du carbone de ces produits est exclu sur G 200 dont la limite d'exclusion est estimée à un poids moléculaire de 200 000 (pour des protéines globulaires).

Ces valeurs comparables à celles obtenues par RASHID et al., (1969) sur deux échantillons de sédiments marins sont nettement supérieures à celles généralement admises pour les acides humiques des sols : MEHTA et al (1963) : 5 000 - 1000 000 ; ROBERT-GERO et al. (1966) : 10 000 - 200 000 ; DUBIN et al. (1968) : 50 000 - 100 000 ; JACQUIN et al. (1971) : 17 000 - 20 000 (B_h podzol) ; 100 000 (A₁ chernozem).

b) Propriétés spectrales des fractions isolées sur G 100

- *Infra-rouge*

Afin de caractériser le fractionnement de nos produits, nous avons examiné les propriétés spectrales, en lumière infra-rouge, des composés séparés sur G 100. Cette étude a été menée sur les acides humiques de 3 échantillons :

Tableau 17.- Distribution des acides humiques en fonction de leur séparation sur gel Sephadex

Fractions	I	II	III	IV
	Retenu G 50	Retenu G 100	Retenu G 200	exclu G 200
PM estimé	500 - 10 000	10 000 - 100 000	100 000 - 200 000	> 200 000
Baie de l'Aiguillon BA II 60 - 120 cm	8 %	23 %	31 %	38 %
Vasière de Mean VM III 400 - 500 cm	9 %	16 %	27 %	48 %
Golfe du Bénin GB I 0 - 100 cm	14 %	26 %	16 %	44 %
Golfe du Bénin GB IV 900 - 1 000 cm	11 %	25 %	29 %	35 %

- Baie de l'Aiguillon,
- Golfe du Bénin,
- Sappels de Méditerranée (figure 25)

Les différentes fractions sont lyophilisées et spectrographiées. Une différence fondamentale apparaît entre les polymères retenus et ceux exclus : la bande 2 940 - 2 860 cm⁻¹, caractéristique des structures aliphatiques, très importante dans la fraction exclue, est très réduite dans la fraction retenue. Ce résultat est à rapprocher de ceux de TAN ^{CH} et al. (1972) qui signalent la présence plus abondante de chaînes aliphatiques chez les molécules les plus grosses d'acides humiques de sols séparées par filtration sur gel.

L'existence de telles chaînes en jouant sur la conformation et sur l'encombrement des molécules (ORLOV et al., 1971) favorise l'exclusion des polymères lors de la chromatographie. L'importance du caractère aliphatique des acides humiques de sédiments récents pourrait ainsi expliquer le plus grand "poids moléculaire" observé sur ces produits, comparativement aux produits extraits de sols.

- Analyse élémentaire des fractions isolées sur G 100

Afin de confirmer les observations effectuées en spectroscopie infra-rouge, nous avons comparé, sur deux échantillons, les analyses élémentaires des fractions humiques exclues et retenues sur G 100.

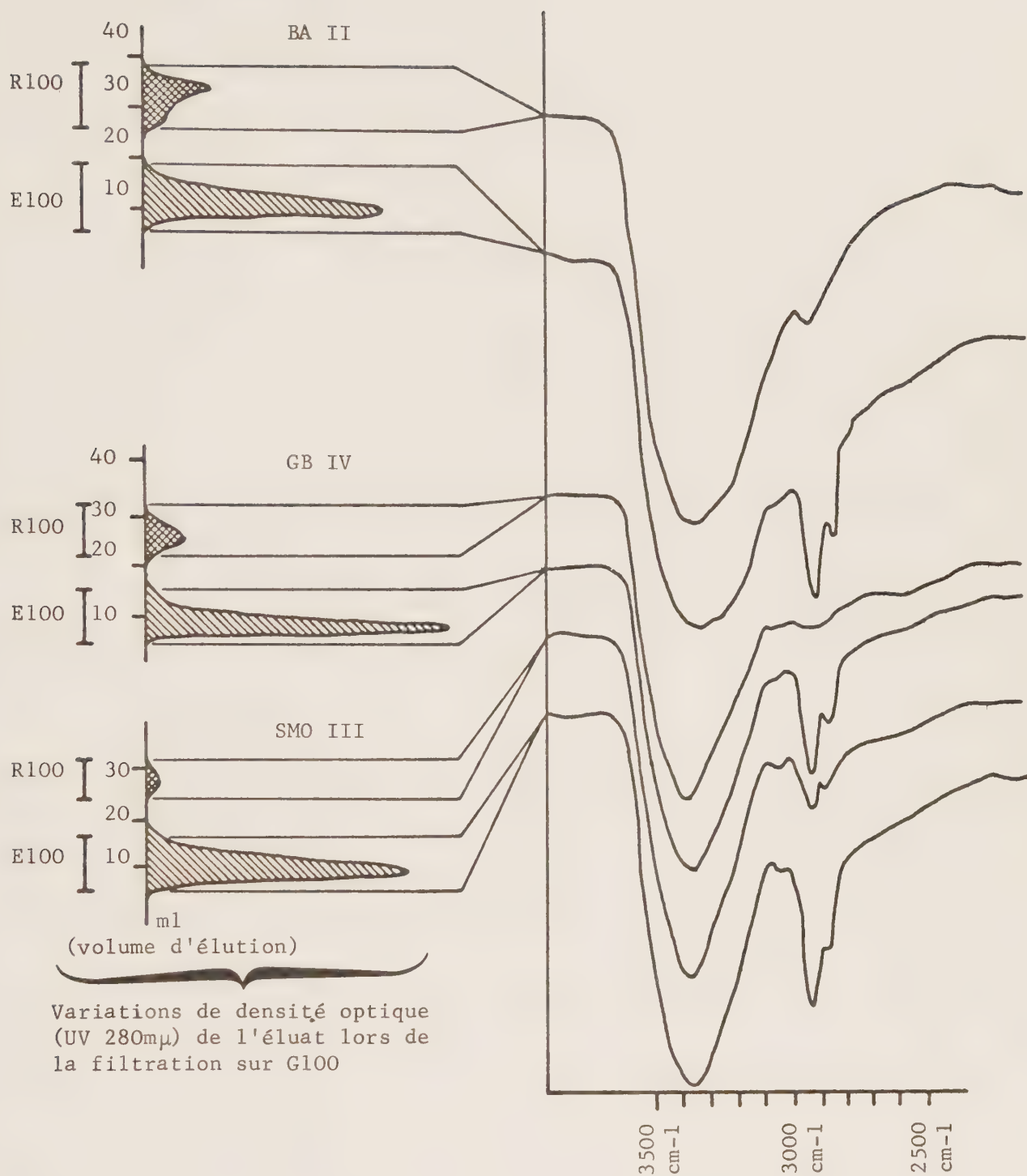


Figure 25. - Caractéristiques spectrales des fractions humiques séparées sur G100
 E100 = fraction exclue sur G100
 R100 = fraction retenue sur G100

Le rapport atomique H/C, qui comme nous l'avons déjà vu, peut être mis en relation avec le caractère C-H aliphatique d'une substance, présente des valeurs beaucoup plus élevées dans le cas des fractions exclues (RASHID et al. 1971), attestant ainsi l'existence de structures aliphatiques plus abondantes dans ces dernières (tableau 18).

Tableau 18.- Analyse élémentaire des fractions isolées sur G 100

	Fractions	C	H	H/C
GB IV	Retenue G 100	60.00	4.04	0.81
	Exclue G 100	61.68	6.15	1.20
SMO III	Retenue G 100	58.30	3.49	0.72
	Exclue G 100	59.70	6.07	1.22

La séparation des acides humiques de sédiments, sur gel de dextrane, fournit des fractions exclues importantes auxquelles est lié un caractère aliphatique très marqué, comparativement aux fractions retenues.

L'attribution d'un poids moléculaire plus élevé pour ces molécules que pour les acides humiques de sols, doit être nuancée en raison de la présence abondante de chaînes aliphatiques qui doivent accroître notablement l'encombrement moléculaire.

3.2.6.- Discussion

Les progrès analytiques effectués en biochimie des sols permettent l'approche pédologique des problèmes posés par la fraction organique des vases marines. En outre, les résultats de différentes investigations, notamment celles se rapportant à nos échantillons, conduisent à la conclusion qu'il existe dans les sédiments marins récents, des quantités importantes de composés extractibles par les solvants basiques, et par conséquent pouvant être considérés comme des acides humiques et fulviques.

Dans la conception actuelle, les acides humiques terrestres sont décrits comme des polycondensats, polydispersés et irréguliers (VAN DIJK, 1966) dont la structure schématique est basée sur un nucléus aromatique formé par condensation oxydative d'O et p-diphénol (FLAIG, 1966), sur lequel seraient fixés des groupements latéraux constitués de groupements fonctionnels azotés, oxygénés et aliphatiques.

Notre contribution à l'étude des composés humiques extraits des vases marines nous laisse penser que, bien que possédant des propriétés communes avec leurs homologues terrestres, les acides humiques marins s'en distinguent aussi bien par des différences portant sur l'importance quantitative relative de certains caractères, que par des différences structurales.

La comparaison, dans un diagramme de VAN KREVELEN (H/C - O/C)(figure 26) des domaines d'existence des acides humiques de différentes origines,

fait ressortir l'originalité des produits marins ; ces derniers sont généralement plus riches en hydrogène, et moins riches en oxygène que ceux issus des sols terrestres.

Ces résultats sont en bon accord avec les données existantes dans la littérature (quoique nos échantillons soient en moyenne plus pauvres en oxygène, ceci est peut-être dû au séchage à 80°C sous vide, précédant l'analyse élémentaire). Cette distinction se confirme au niveau des fonctions azotées et des groupements C-H aliphatiques. En effet, bien que présentes dans les différents types d'acides humiques, ces fonctions ont une importance sensiblement plus marquée chez les acides humiques marins :

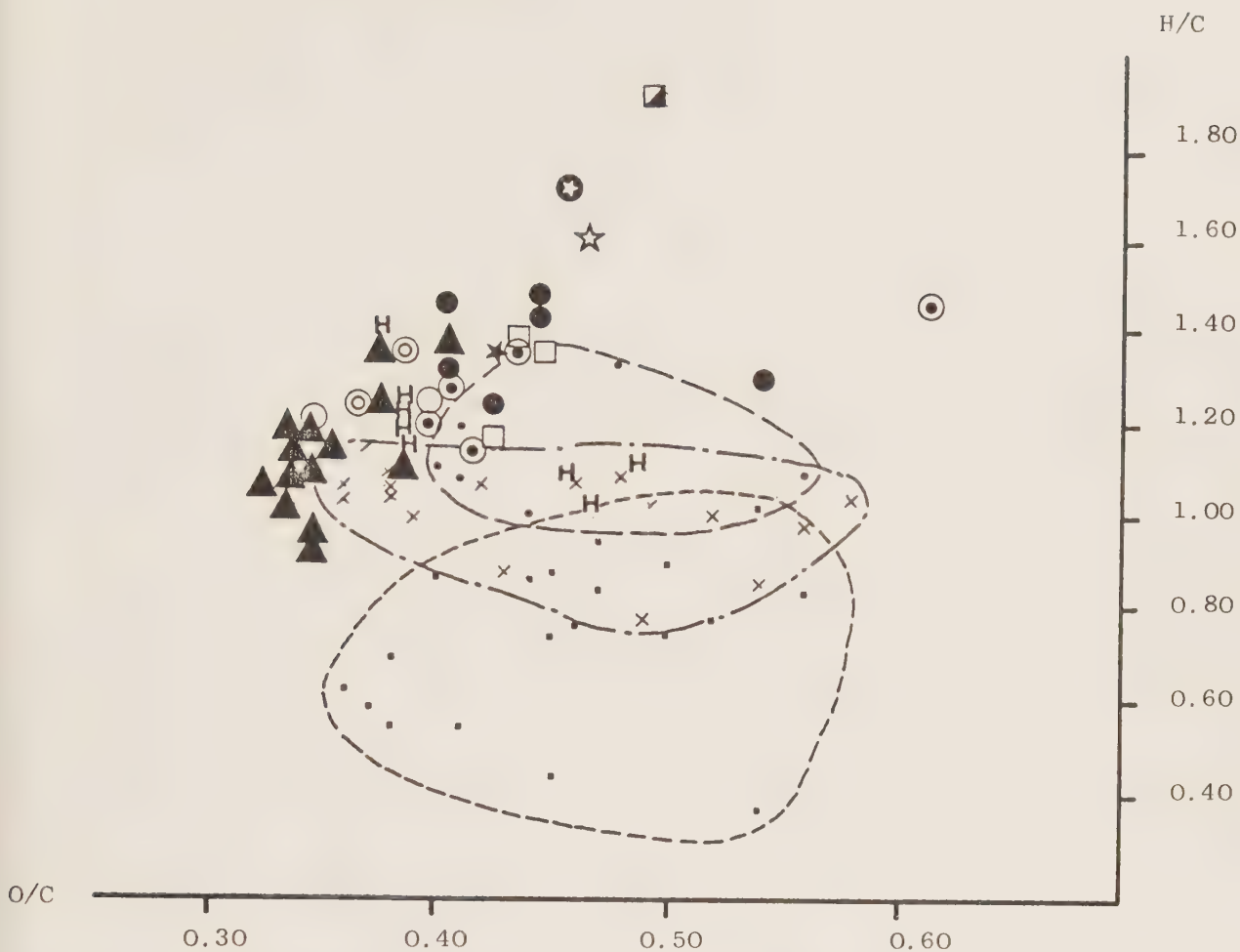
- Les structures aliphatiques pourraient ainsi jouer un rôle non négligeable dans l'encombrement moléculaire considérable signalé pour ces composés ; en outre, leur résistance à l'hydrolyse rend probable leur branchage direct au niveau du nucléus.

- En ce qui concerne les fonctions azotées, la différence avec les acides humiques des sols terrestres est surtout représentative au niveau des échantillons situés près de l'interface eau-sédiment dont les acides humiques possèdent des taux élevés d'azote. Pour l'ensemble de nos échantillons, l'azote hydrolysable (35 % à 85 % de l'azote total) est en grande partie sous forme aminée (58 à 97 % de l'azote hydrolysable), engagée dans des liaisons peptidiques qui sont rompues au moment de l'hydrolyse. Cependant, une fraction de l'azote non hydrolysable est également sous forme aminée (5 à 27 % d'azote total) ; elle semble être incorporée à la matrice par des liaisons non amidiques résistantes à l'hydrolyse acide. De telles liaisons ont d'ailleurs pu être mises en évidence dans les sols. Quant à l'azote résiduel, (5 à 26 % de l'azote total), on peut penser qu'il est engagé dans des structures hétérocycliques.

- Enfin, d'interprétation très délicate est le rendement extrêmement faible, en composés phénoliques, de nos acides humiques de dépôts marins, comparé à celui des acides humiques de sols terrestres, lors de la dégradation par l'amalgame de sodium. Ce phénomène pourrait indiquer de grandes différences dans la structure de ces composés, c'est-à-dire dans les conditions de synthèse et dans les apports organiques. Ce résultat peut être mis en parallèle avec les valeurs très faibles obtenues lors de la détermination de l'acidité liée aux hydroxyles phénoliques libres.

Si dans l'état actuel des connaissances, il est encore impossible d'élucider la structure des acides humiques des dépôts marins récents, ou même d'en donner un modèle approché, il est par contre possible de dégager un certain nombre de caractéristiques les différenciant de leurs homologues issus des sols terrestres :

- un caractère aliphatique très marqué (ISHIWATARI, 1969 - 1971) ;
- une teneur en azote (notamment aminé) en général plus élevée (OTSUKI et al., 1967 ; RASHID et al., 1969) ;
- un encombrement moléculaire plus important (RASHID et al., 1969) ;
- un rendement très faible en composés phénoliques par dégradation réductrice.



Podzols et sols podzoliques



Tourbes



Autres sols terrestres

Figure 26.- Domaines d'existence des acides humiques marins et terrestres, dans le diagramme de Van KREVELEN (H/C, O/C)

Echantillons de ce travail	Plancton	AH marins	AH lacustres
RASHID		●	
ISHIWATARI		○	⊙
SCHNITZER	☆		
KARAVAEV			⊙
KEMP			□
OTSUKI	☆		★
STEVENSON			◼
BROWN-NISSENBAUM		H	

3.3.- EVOLUTION PRECOCE DES ACIDES HUMIQUES

Dans le but de mettre en évidence l'évolution précoce des composés humiques après leur incorporation dans le sédiment, nous avons tenté de suivre les modifications structurales de ces produits au cours de leur enfouissement.

3.3.1.- Bilan du carbone

a) Taux d'extraction

Les résultats concernant les variations du taux d'extraction avec l'enfouissement sont très controversés : certains auteurs observent une diminution sensible du taux d'extraction en fonction de l'éloignement avec l'interface eau-sédiment (PALACAS et al., 1968 ; GADEL, 1969 ; CAUWET et al., 1970); d'autres n'observent aucune modification ordonnée (BORDOVSKIY, 1965 ; BROWN et al., 1972 ; NISSENBAUM et al., 1972 ; DUMON, 1972).

Pour notre part, nous n'avons pu mettre en évidence, pour aucune des carottes, de loi régissant l'évolution du taux d'extraction (annexes VII à XI). On peut tenter d'expliquer cette divergence en remarquant que contrairement aux autres, les auteurs ayant constaté l'existence d'un gradient d'extractibilité ne procèdent à aucun prétraitement acide (hydrolyse à chaud comme BORDOVSKIY, BROWN, NISSENBAUM, ou décarbonatation à froid comme nous-mêmes). L'insolubilisation observée par ces auteurs pourrait ainsi s'expliquer par la formation, avec l'enfouissement, d'humates calciques de plus en plus abondants, rendant la fraction humique de moins en moins accessible à l'extraction directe ; par contre, un prétraitement acide, en éliminant les carbonates, solubilise en même temps, le calcium des humates et facilite la mise en solution des acides humiques, sous forme d'humates de sodium, lors des extractions alcalines.

b) Rapport AF/AH

Par contre, en accord avec la littérature, nous observons une diminution assez nette du rapport C acides fulviques/C acides humiques dans le cas des trois carottes suivantes : Baie de l'Aiguillon, Vasière de Mean, Golfe du Bénin (Annexes VII, VIII, X, XI ; figure 27). Seule la carotte du Golfe de Gascogne ne suit pas cette loi (sauf entre 0 et 150 cm ; figure 27, annexe IX). Dans une carotte provenant également du Golfe de Gascogne, DUMON (1972), en s'appuyant sur des considérations micropaléontologiques, attribue les variations non ordonnées du rapport AF/AH à des modifications climatiques (phases glaciaires et interglaciaires), favorisant ou freinant le passage du stade fulvique au stade humique.

Pour les composés humiques des sols, on admet que le degré de polymérisation est en rapport inverse avec la valeur du rapport AF/AH (DUCHAUFOUR, 1970). La diminution observée, pour trois de nos carottes, laisse donc supposer une évolution qualitative des produits avec l'enfouissement vers la polycondensation.

3.3.2.- Spectroscopie d'absorption en lumière visible

Les spectres d'absorption, établis pour les différentes solutions d'extraction présentent sensiblement la même allure : pente constamment positive et présence d'un épaulement entre 500 m μ et 550 m μ (figure 28). Au sein d'une même carotte, on observe une augmentation de l'absorption des solutions d'extraction avec l'enfouissement. Ce phénomène particulièrement net pour les carottes de Mean et du Bénin, n'est encore valable que pour les premiers 150 cm de la carotte du Golfe de Gascogne. Dans ce cas, les valeurs (unités arbitraires) de l'absorption à 530 m μ semblent d'ailleurs en corrélation avec les valeurs du rapport AF/AH (figure 29) confirmant les modifications qualitatives déjà mentionnées.

Afin de vérifier que les variations observées n'étaient pas uniquement le fait de la concentration en acides fulviques, nous avons effectué des mesures d'absorptions relatives sur quelques solutions d'acides humiques purifiés. On constate que ces acides humiques, dont les spectres présentent un épaulement plus marqué entre 500 m μ et 550 m μ se classent de la même manière que les solutions d'extraction (figure 30).

Ce phénomène traduit nettement l'évolution des produits extraits vers des composés de plus en plus absorbants. Cette augmentation d'absorption pouvant s'expliquer par la diminution d'importance des acides fulviques déjà soulignée lors de l'étude du rapport AF/AH, mais aussi par un noircissement, peut-être dû à la condensation, des acides humiques eux-mêmes, comme nous l'avons mesuré sur des solutions de ces derniers (figure 30).

3.3.3.- Fraction hydrolysable

La perte de poids des acides humiques lors de l'hydrolyse est déterminée par pesée du résidu, après récupération sur filtre Millipore. L'importance de la fraction hydrolysable présente une grande variation en fonction des échantillons : 25 - 67 % (tableau 11), ce qui est comparable aux valeurs trouvées dans les sols : 30 - 60 % (HARWORTH, 1971).

Si l'on suit l'évolution verticale de ce paramètre, on constate que : la teneur en substance hydrolysable décroît avec l'enfouissement dans le sédiment :

Baie de l'Aiguillon	: 67 - 52 %
Vasière de Mean	: 42 - 38 %
Golfe du Bénin	: 36 - 25 %

Ces résultats, analogues à ceux observés sur des sédiments totaux d'une carotte de la Mer de Berhing, où la quantité de substances hydrolysables passe de 24.7 à 10.4 % (BORDOVSKIY, 1965), peuvent indiquer l'existence d'une évolution des substances humiques vers des produits plus résistants (soit par élimination des plus labiles, soit par leur réorganisation).

3.3.4.- Fonctions acides

Les données concernant les fonctions acides ne sont pas suffisantes pour étudier leur évolution : on peut cependant signaler que :

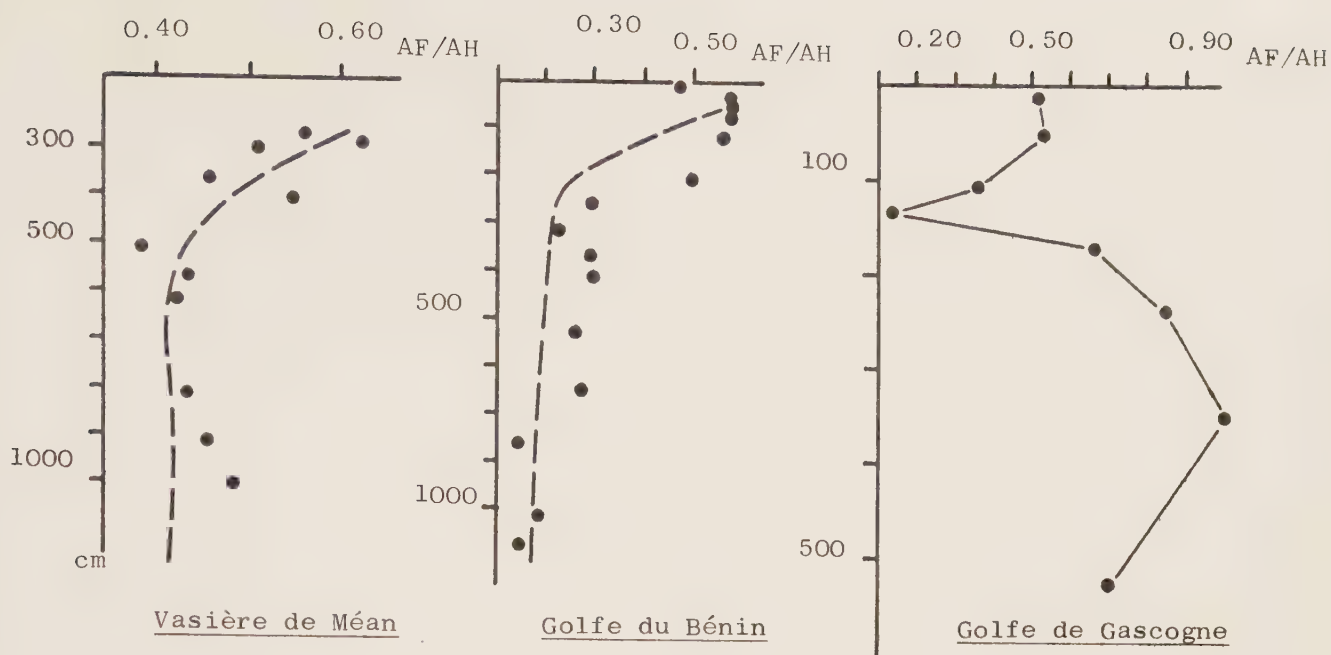


Figure 27. - Evolution du rapport AF/AH avec l'enfouissement dans les sédiments marins.

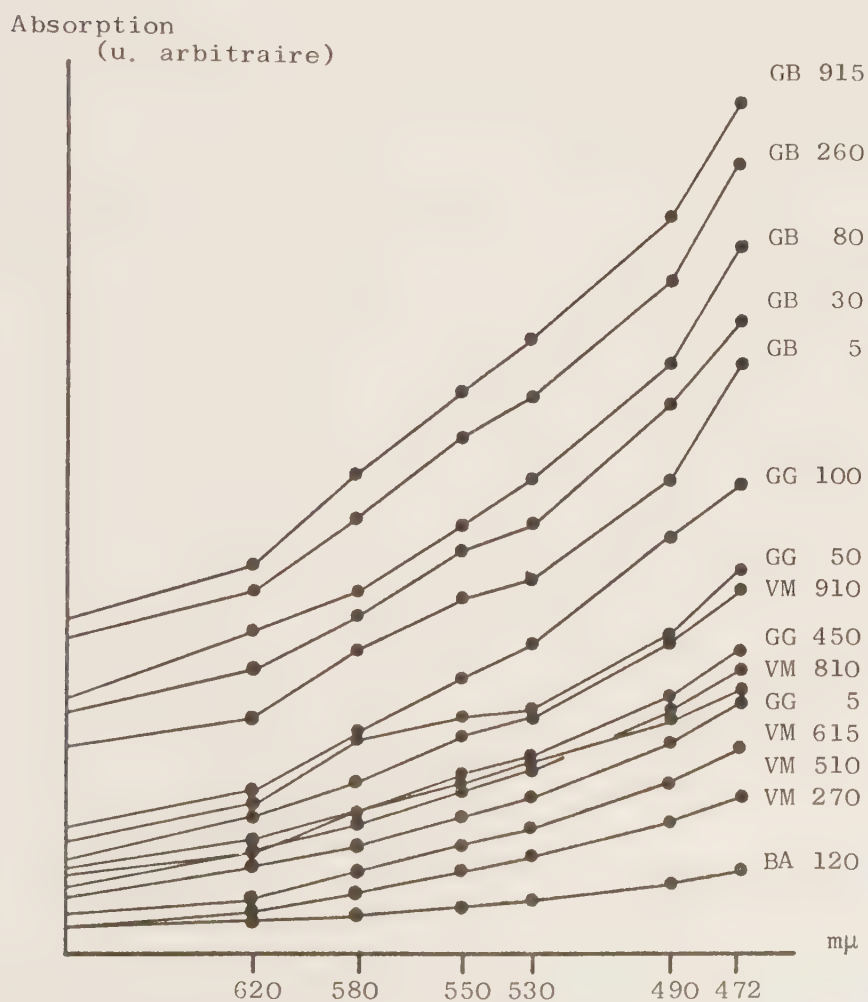


Figure 28. - Courbes d'absorption en lumière visible des solutions d'extractions des échantillons de la série I.

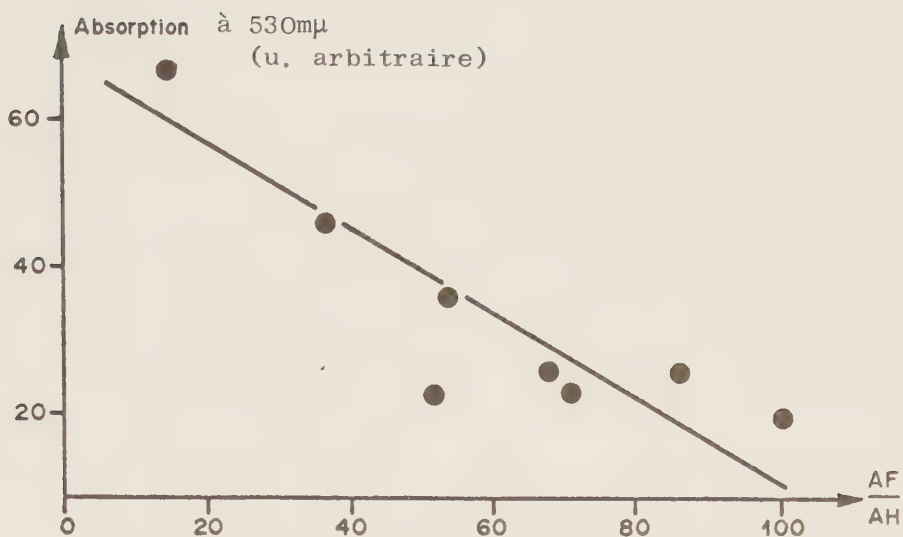


Figure 29.- Relation entre l'absorption à 530 mμ des solutions d'extraction et le rapport AF/AH dans le cas du Golfe de Gascogne.

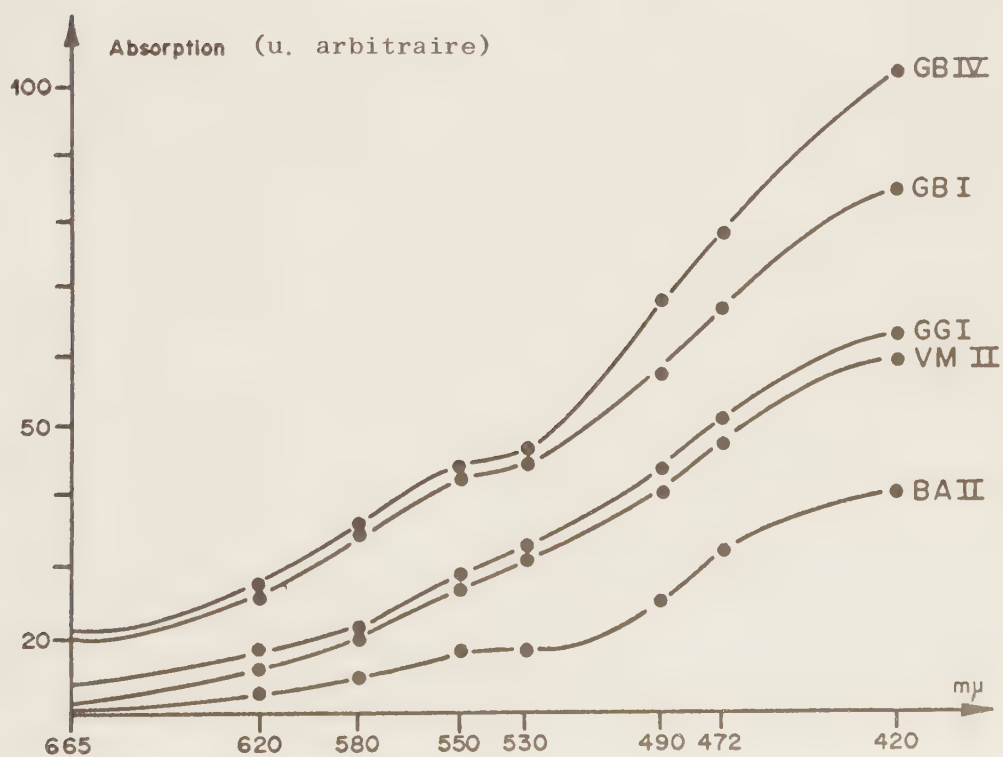


Figure 30.- Courbes d'absorption en lumière visible des solutions d'acides humiques marins (dialysés et décationisés).

- l'acidité carboxylique des molécules humiques ne semble pas subir de variations notables le long d'une même colonne sédimentaire ;
- dans le cas de la carotte du Golfe du Bénin, on observe, entre les échantillons de tête et de pied de la carotte, une augmentation sensible des groupements carboxyles liés au résidu d'hydrolyse (tableau 19).

Tableau 19.- Comparaison de l'acidité carboxylique dans les échantillons de tête et de pied de la carotte du Golfe du Bénin

	COOH_t/AH	COOH_h/AH	$\text{COOH}_h/\text{résidu hydrolyse}$	$\text{COOH}_h/\text{COOH}_t$
GBI	2.92	2.02	3.16	69 %
GB IV	3.16	2.80	3.73	88 %

COOH_t = acidité carboxylique liée aux acides humiques initiaux (m.e./g)

COOH_h = acidité carboxylique liée au résidu d'hydrolyse (m.e./g)

3.3.5.- Fonctions azotées

La fonction azotée est la plus touchée au cours de l'enfouissement. C'est en effet elle qui est la plus fragile et qui est la plus accessible aux microorganismes, du moins quand elle est engagée dans des liaisons peptidiques.

a) Liaisons amidiques

La diminution du taux d'acides aminés hydrolysables dans les sédiments totaux est un phénomène qui commence à être bien établi (KEMP *et al.*, sous presse ; BROWN *et al.*, 1972 ; NISSENBAUM *et al.*, 1972). L'étude de l'évolution de l'azote, liée aux acides humiques par des liaisons peptidiques est donc d'un grand intérêt.

- Spectroscopie infra-rouge : L'étude spectrale des acides humiques avec l'enfouissement fait nettement apparaître la diminution des liaisons amides. On observe notamment (annexes XVIII et XIX).

- . le déclin net de la bande $1\ 550 - 1\ 510\ \text{cm}^{-1}$ (Amide II),
- . l'atténuation de la bande $1\ 680 - 1\ 620\ \text{cm}^{-1}$ (Amide I), accompagnée d'un déplacement du minimum du pic vers les petites fréquences (figure 31).

La carotte du Golfe de Gascogne fait encore exception à la règle. Ici encore, les conditions climatiques pourraient être responsables des variations observées au niveau de la bande $1\ 550 - 1\ 510\ \text{cm}^{-1}$. En effet, des études effectuées sur la conservation des acides aminés dans les sédiments en fonction des périodes climatiques du quaternaire, par STEVENSON (1972) dans le bassin d'Argentine, semblent établir que les quantités d'acides aminés présents dans les sédiments pouvaient être interprétées à l'aide de l'environnement sédimentaire et en particulier, être corrélées aux alternances de climat chaud et froid durant le quaternaire : les périodes glaciaires correspondent à des niveaux où les acides aminés sont conservés, et les périodes interglaciaires à des niveaux très pauvres.

- Amino-acides hydrolysables : Au sein d'une même carotte, la teneur des acides humiques en amino-acides hydrolysables décroît avec la profondeur, confirmant les observations effectuées en spectroscopie infra-rouge sur la diminution des liaisons amides (tableau 11).

b) Liaisons non amidiques

Si l'importance de la liaison amide décroît avec l'enfouissement, celle des liaisons non hydrolysables dans lesquelles sont engagés des acides aminés, semble prendre de l'importance (tableau 14, figure 32):

Baie de l'Aiguillon	: 3.3 %	→	4.2 %
Golfe du Bénin	: 6.2 %	→	8.2 %
Sapropels de Méditerranée	: 6.8 %	→	9.1 %

N.B. : les pourcentages sont exprimés en poids amino-acides équivalent Leucine, libéré par HCl 6N + H₂O₂ par rapport au poids d'acides humiques secset sans cendres.

Bien que l'établissement d'un bilan absolu soit ici impossible, l'augmentation relative de cette fraction azotée semble en première approximation indiquer l'existence d'une certaine incorporation d'acides aminés au niveau du nucléus. Les liaisons contractées alors sont résistantes ; elles permettent d'expliquer la conservation d'une certaine quantité d'azote aminé que l'on retrouve dans des roches sédimentaires anciennes (CONAN, 1970).

3.3.6.- Groupements C - H aliphatiques

Le caractère C-H aliphatique des acides humiques de sédiments marins récents ne semble pas être affecté au cours de l'enfouissement des produits. Ainsi, en spectroscopie infra-rouge, les bandes caractéristiques des fonctions C-H aliphatiques ne subissent que de faibles variations aléatoires (Annexes XVIII à XX) ; il en est de même des pertes de poids en analyse thermogravimétrique (figure 21) et des valeurs du rapport H/C dont les fluctuations pour une même colonne sédimentaire sont minimales et non ordonnées (Annexe XIII). Il apparaît ainsi que les structures C-H aliphatiques possèdent une grande stabilité au cours de l'évolution précoce.

3.3.7.- Fonctions phénoliques

Le rendement en acides phénols, déjà très faible, aurait tendance à diminuer avec la profondeur (HUC, 1970). Ce phénomène se manifeste en chromatographie en phase gazeuse par une atténuation des pics entre la tête et le pied de la carotte du Golfe du Bénin. Nous avons vérifié cette baisse de rendement sur l'acide p-hydroxybenzoïque à l'aide de chromatographies monodimensionnelles sur papier, pour deux échantillons : Baie de l'Aiguillon et Golfe du Bénin (figure 33).

Des poids identiques (100 mg) des différents acides humiques (BA I, BA II, GB I, GB II, GB III, GB IV) sont dégradés à l'amalgame de sodium ; les composés phénoliques sont alors extraits à l'aide d'acétate d'éthyle et des prises correspondant à 10 mg d'acides humiques initiaux sont chromatographiées côte à côte sur du papier Whatman n° 1 (solvant : acide acétique - benzène - eau 6 - 7 - 3).

% amino-acides

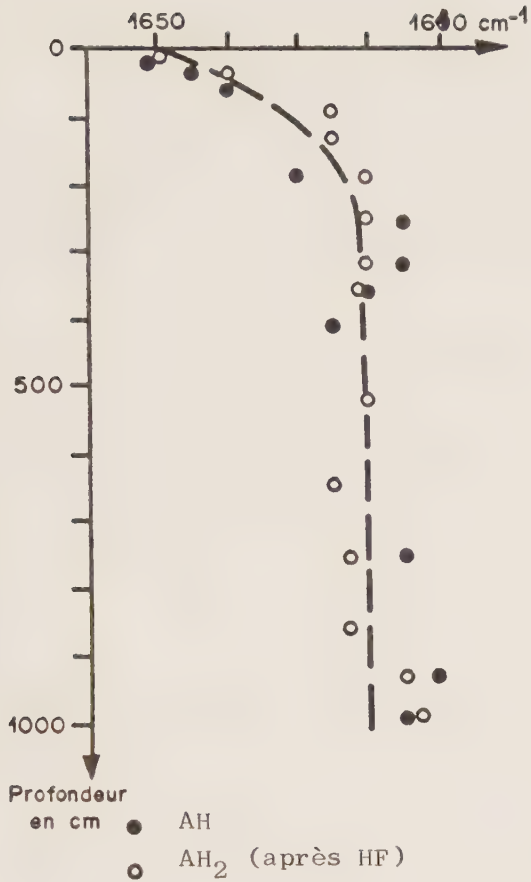


Figure 31.- Déplacement du maximum d'absorption de la bande 1680-1620 cm^{-1} en fonction de la distance à l'interface eau-sédiment (Golfe du Bénin)

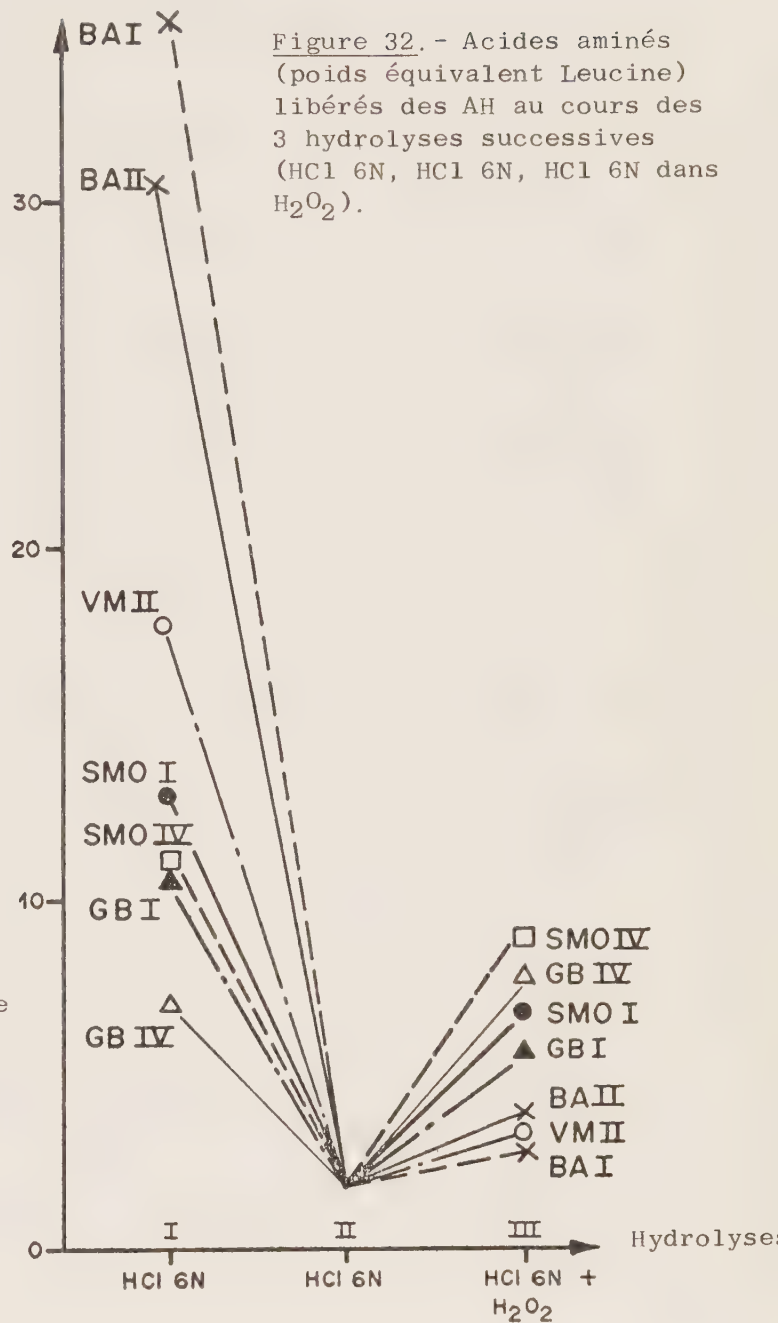


Figure 32.- Acides aminés (poids équivalent Leucine) libérés des AH au cours des 3 hydrolyses successives (HCl 6N, HCl 6N, HCl 6N dans H_2O_2).

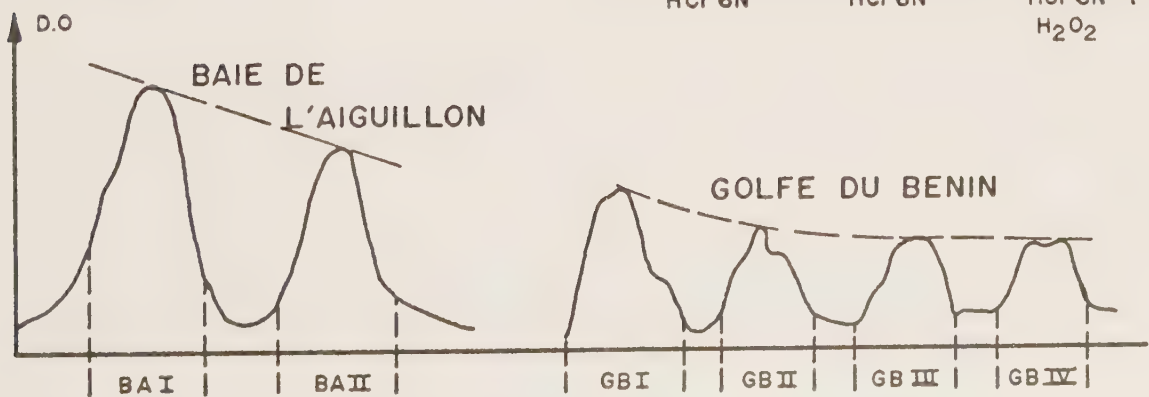


Figure 33.- Comparaison des densités optiques des spots d'acide p-hydroxybenzoïque (correspondant à des déposes de 10 mg d'AH secs et sans cendres).

Les chromatogrammes sont révélés par pulvérisation du mélange = 5 ml de p-nitraniline à 0.5 % dans HCl 2N + 0.5 ml de nitrite de Na à 5 % + 15 ml d'acétate de sodium à 20 %. Les taches correspondantes à l'acide p-hydroxybenzoïque apparaissent jaunes et sont alignées ($R_f = 59$).

Après carbonatation, à l'aide de carbonate de sodium à 15 %, ces taches virent au rouge ; l'intensité de cette coloration est ensuite estimée par passage au photomètre enregistreur de la bande de papier contenant les différents spots d'acide p-hydroxybenzoïque. Les courbes obtenues confirment la diminution de rendement, déjà signalée avec l'enfouissement.

Ce résultat pourrait s'expliquer par la présence d'une partie importante des composés phénoliques dans des groupements labiles qui disparaissent au cours de l'évolution précoce, ou qui seraient incorporés au nucléus en contractant des liaisons non dégradables par l'amalgame de sodium. Cette distribution permettrait également d'expliquer l'impossibilité que nous avons eu d'obtenir des quantités chromatographiables de composés phénoliques à partir des résidus d'hydrolyse d'acides humiques.

3.3.8.- Discussion

Les sédiments marins constituent un matériel privilégié pour l'étude des phénomènes évolutifs, puisque ceux-ci peuvent être généralement suivis dans l'espace, le long d'une colonne sédimentaire.

En ce qui concerne les composés humiques, on observe dans certaines carottes (Baie de l'Aiguillon, Vasière de Mean, Golfe du Bénin), des processus évolutifs qui possèdent des caractères communs avec ceux des sols (humification).

Ces modifications ordonnées en fonction de la distance à l'interface eau-sédiment, se traduisent en particulier par une diminution du rapport AF/AH et par le noircissement des produits d'extraction. Ces phénomènes militent en faveur de l'existence d'une certaine condensation croissante des structures, analogue à celle que l'on rencontre dans les sols terrestres. Mais les transformations les plus sensibles affectent les fonctions azotées et notamment l'azote aminé. Une partie de celui-ci, engagé dans des chaînes peptidiques, disparaît progressivement au cours de l'enfouissement ; en revanche, une autre partie de cet azote aminé, incorporée à la molécule humique avec laquelle elle a contracté des liaisons résistantes, tend à prendre de l'importance.

De plus, certains composés phénoliques, simples, peu abondants, pourraient, soit être libérés au cours de la dégradation de groupements auxquels ils seraient liés, soit devenir inaccessibles au traitement par l'amalgame de sodium, par suite d'une modification des structures.

Cependant, contrairement à certains types d'humification décrits (MANGENOT et al., 1965), l'importance relative des structures aliphatiques dans les macro-molécules d'acides humiques de sédiments marins, ne subit que de faibles variations aléatoires et non ordonnées le long des colonnes sédimentaires.

D'autre part, sur une de nos carottes (Golfe de Gascogne), bien que l'échantillonnage se prêtait également à l'étude des phénomènes évolutifs, en fonction de la distance à l'interface, nous n'avons observé aucun gradient régulier de variation. Nous pensons qu'il est possible de rapprocher ce résultat de ceux obtenus par DUMON (1972) sur une carotte du Golfe de Gascogne, et par STEVENSON (1972) sur des carottes du Bassin d'Argentine.

Ces auteurs, en s'appuyant sur des considérations géologiques, voire micro-paléontologiques, ont attribué les variations d'un certain nombre de paramètres concernant la matière organique (AF/AH, acides aminés hydrolysables dans le sédiment) à la succession des cycles climatiques au cours du quaternaire. Les conditions climatiques pouvant alors jouer un grand rôle, les périodes chaudes correspondraient à des conditions favorisant la disparition des liaisons amides, la minéralisation des acides aminés et la diminution du rapport AF/AH, alors que les périodes froides correspondent à un ralentissement de ces mécanismes.

En résumé, l'évolution précoce des acides humiques consiste en une dégradation des fonctions azotées amidiques et en une condensation croissante des structures ; au cours de ces transformations, les fonctions C - H aliphatiques et C = O carboxyliques ne semblent pas altérées.

Troisième Partie : ETUDE DE L'HUMINE

L'humine que l'on peut définir comme étant la fraction de la matière organique non soluble dans les réactifs alcalins, est de par sa non-accessibilité encore mal connue. Cette humine, très complexe, a pu être divisée dans les sols en au moins trois types appartenant à des lignées évolutives différentes (DUCHAUFOR, 1973) :

- L'humine "héritée" (ou "résiduelle") constituée de composés proches du matériel organique de départ (lignine) (VEDY, 1973) ;
- L'humine "microbienne" formée par des chaînes de polysaccharides synthétisées par les microorganismes du sol qui se lient rapidement à la fraction minérale (GUICKERT, 1973) ;
- L'humine "d'insolubilisation" issue de composés humiques voyant leur extractibilité disparaître progressivement sous l'effet de causes complexes et mal connues :

* augmentation de la charge minérale en cations complexés (ANDREUX, à paraître) et liaisons étroites avec les argiles (MORTLAND, 1970),

* biodégradation des chaînes latérales comportant des groupements fonctionnels (CARBALLAS et al., 1973),

* polymérisation des noyaux (VEDY et BRUCKERT, 1970).

Afin d'aborder le problème de l'humine, nous avons essayé de dégager les facteurs déterminant son insolubilité, puis nous avons fait appel à trois techniques analytiques indépendantes que nous avons appliquées sur le résidu d'extraction du mélange pyrophosphate 1 % + soude 0,1N. Ces différentes méthodes concernent respectivement :

- la fraction de l'humine extractible par le mélange pyrophosphate 1 %
- + soude 0,1N après désorganisation du réseau des argiles ;
- l'humine globale ;
- l'humine isolée par destruction de la matière minérale.

3.4.- RELATION ENTRE L'EXTRACTIBILITE, LES FONCTIONS CARBOXYLIQUES ET LES GROUPEMENTS C - H ALIPHATIQUES

De par la définition même de l'humine, basée sur la non solubilité dans les réactifs alcalins, il résulte que le phénomène de solubilisation des substances humiques, en tant que critère de distinction des différentes catégories de composés (acides fulviques, acides humiques et humine), présente un intérêt considérable. Son étude devrait permettre une certaine approche de la caractérisation de l'humine.

L'extractibilité des molécules humiques peut être, en partie, imputable à la présence et à l'importance quantitative de certains groupements fonctionnels. En effet, la solubilité d'une substance dans un solvant aqueux dépend de la richesse relative en groupements hydrophiles et hydrophobes présents dans la molécule. On peut donc penser que la présence de fonctions acides favorisera l'extractibilité des substances humiques, alors que la présence de groupements C - H aliphatiques la réduira.

Les figures 34 et 35 montrent en effet qu'il existe des relations simples entre le taux d'extraction des acides humiques et, d'une part leur richesse en groupements C = O carboxyles (déterminée par dosage chimique), et d'autre part l'importance des groupements C - H aliphatiques (évaluée à l'aide du rapport atomique H/C).

En conséquence de ces observations, il semble qu'une fraction plus ou moins importante de l'humine puisse être constituée de composés ayant une plus forte teneur en C - H aliphatiques et une plus faible teneur en C = O carboxyliques que les acides humiques (THENG et al., 1967).

3.5.- FRACTION EXTRACTIBLE APRES DESORGANISATION DU RESEAU DES ARGILES

Nous avons vu qu'une fraction importante de l'humine était extractible par les solvants alcalins après désorganisation des réseaux de phyllosilicates. Il semble donc que les causes de l'insolubilisation de cette fraction organique soient essentiellement déterminées par des associations intimes avec les argiles. Les "ponts" responsables de telles associations peuvent être de natures variées, plus ou moins résistants : cations de liaison, protonation des molécules organiques, liaisons hydrogènes, forces de Van der Waals, intercalation des chaînes latérales des acides humiques et fulviques entre les feuillettes d'argiles (SCHNITZER, 1967). Ils dépendent étroitement des propriétés des molécules organiques, de l'humidité du système, de la nature des cations échangeables à la surface de l'argile et des structures des minéraux argileux (MORTLAND, 1970).

a) Spectroscopie infra-rouge

Pour chaque échantillon, les composés humiques de cette fraction de l'humine présentent des spectres infra-rouges identiques à ceux des acides humiques sensu stricto. De plus, la même évolution se dessine le long des colonnes sédimentaires : les bandes 1 550 - 1 510 cm⁻¹ et 1 690 - 1 620 cm⁻¹, attribuées aux liaisons peptidiques, régressent parallèlement dans les deux types de spectres, avec l'enfouissement (Annexe XIX).

b) Rapport AF/AH

L'évolution simultanée des composés humiques des deux extractions (avant et après attaque HF) se confirme au vu des variations du rapport AF/AH, aussi bien en ce qui concerne les diminutions observées dans les carottes de la Baie de l'Aiguillon, de la Vasière de Mean et du Golfe du Bénin, que les fluctuations de la carotte du Golfe de Gascogne (figure 36).

20 à 35 % de l'humine seraient donc constitués de composés humiques au sens strict, leur non solubilisation lors des premières extractions s'expliquant par l'existence de liaisons résistantes contractées avec les argiles ; la destruction de ces dernières permettrait leur libération et leur solubilisation. On pourrait inclure cette fraction quantitativement importante dans le type "humine d'insolubilisation" défini en pédologie (DUCHAUFOR, 1973). Son importance peut être grande. D'après MORTLAND (1970), dans de tels complexes, les substances humiques peuvent être protégées de la dégradation biologique et voir certaines de leurs réactions, catalysées par les argiles sur lesquelles elles sont fixées. Cependant, dans nos échantillons, cette protection ne serait que partielle, puisque les structures peptidiques sont affectées au même titre que dans les acides humiques "non liés" aux argiles au cours de l'enfouissement.

3.6.- HUMINE GLOBALE

La présence d'éléments minéraux représentant 86 à 99 % du résidu des extractions au mélange pyro-soude, entrave considérablement l'étude de l'humine : seule une approche des amino-acides et des fonctions phénoliques a été entreprise ici.

3.6.1.- Amino-acides hydrolysables

Afin de les débarrasser de l' $N - NH_4$ et des sels libérés par l'attaque acide (HCl 6N, 16 heures au reflux), les hydrolysats des humines sont purifiés par électrodialyse, après avoir été neutralisés par lavages et évaporations successifs, comme dans le cas des acides humiques. Les amino-acides sont ensuite dosés par colorimétrie à la ninhydrine. Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux concernant les acides humiques, les quantités d'acides exprimées en poids sont rapportées au carbone organique total de l'humine (tableau 20).

Tableau 20. - Quantité d'acides équivalent Leucine rapportée au carbone organique % libérés par hydrolyse acide (HCl 6N)

	AH	Humine
BA II	53	73
VM II	35	44
GB I	19	24
GB IV	12	17

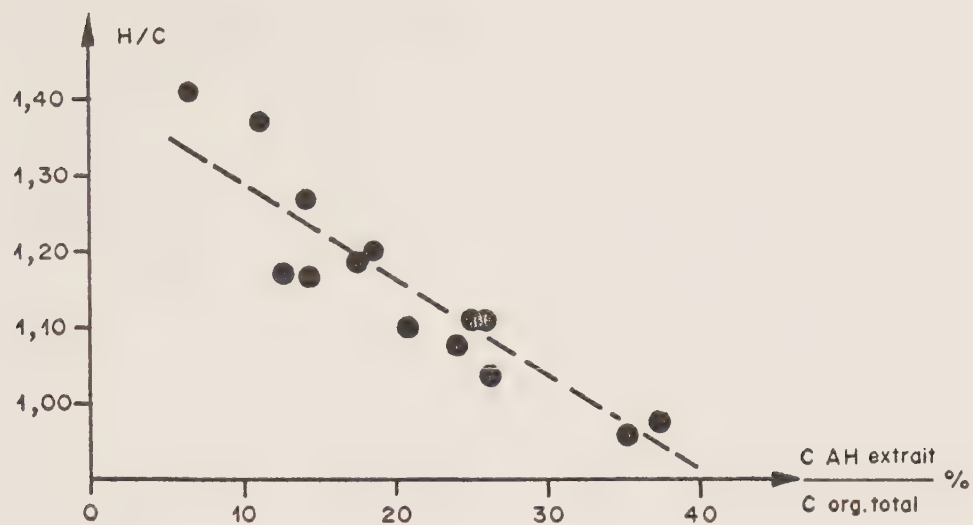


Figure 34.- Relation entre le taux d'AH extractibles et le rapport H/C

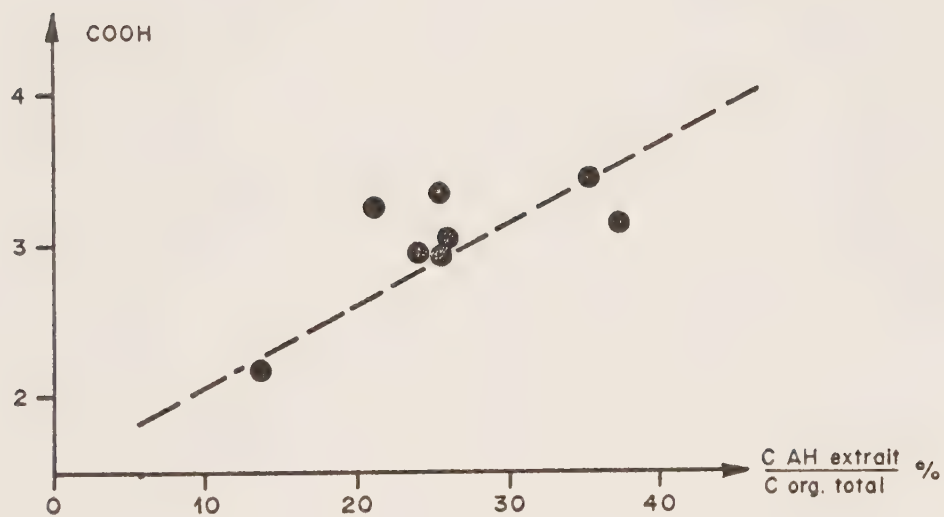


Figure 35.- Relation entre le taux d'AH extractibles et leur teneur en COOH (m.e./g).

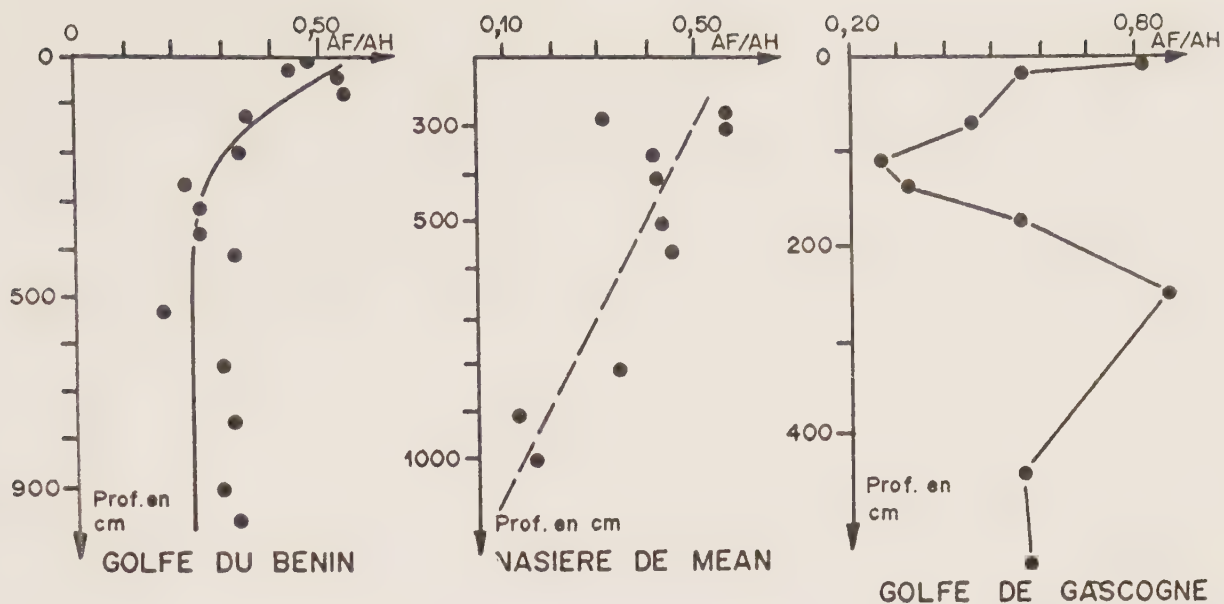


Figure 36.- Evolution du rapport AF_2/AH_2 au cours de l'enfouissement dans les sédiments marins.

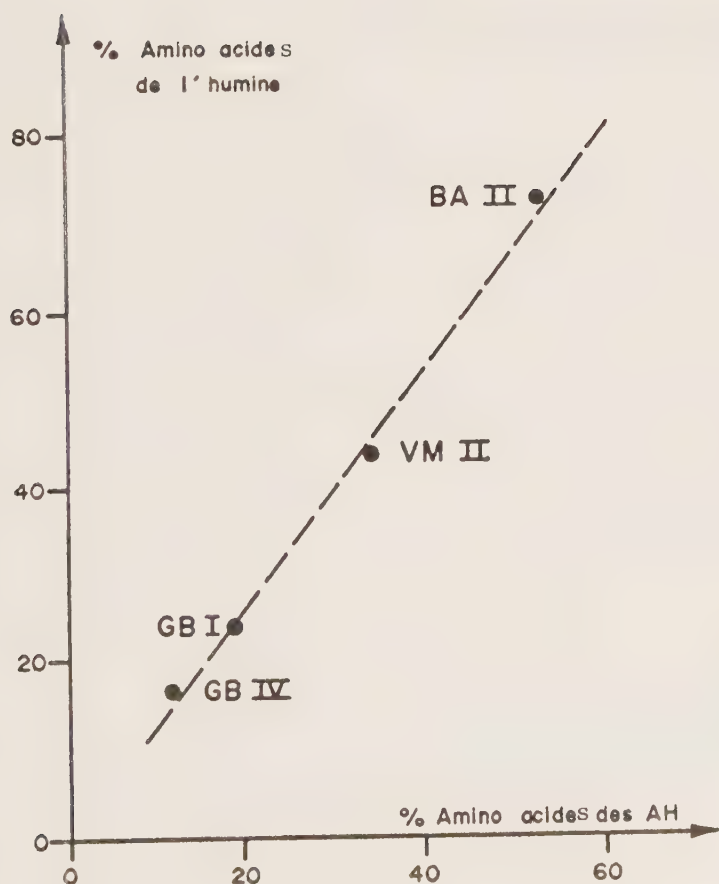


Figure 37.- Relation entre les quantités d'acides aminés hydrolysables (poids équivalent Leucine rapporté au carbone organique) présents dans les acides humiques et les humines.

L'hydrolyse acide solubilise des quantités nettement plus importantes d'acides aminés dans le cas de l'humine que dans le cas des acides humiques. Le caractère protéique plus marqué de l'humine pourrait s'expliquer par une meilleure protection des amino-acides, peptides et protéines engagés dans des complexes argilo-organiques, la fixation intralamellaire pouvant jouer alors un rôle important (MORTLAND, 1970).

Malgré cette différence, il semble exister une corrélation entre les teneurs en amino-acides hydrolysables des acides humiques et de l'humine, suggérant une certaine parenté entre ces deux fractions (figure 37).

3.6.2.- Composés phénoliques

Comme pour les acides humiques, la réduction à l'amalgame de sodium, suivie de chromatographie en phase gazeuse, nous a permis d'aborder l'étude de la fonction phénolique. L'observation des chromatogrammes nous révèle deux résultats importants (figure 38) :

- sur le plan qualitatif, les produits extraits des humines : phénols, acides phénols, sont rigoureusement identiques à ceux extraits des acides humiques des échantillons correspondants (CARBALLAS, 1972).
- sur le plan quantitatif, les rendements sont extrêmement faibles (encore plus faibles que pour les acides humiques) ; il est délicat d'en tirer des conclusions. En effet, ainsi que l'a montré MENDEZ (1967), la présence d'argile dans le milieu réactionnel de la réduction par l'amalgame de sodium, protège la matière organique.

Ces observations concernant la fonction phénol confirment les remarques déjà faites au sujet de la dépendance existant entre les acides humiques et les humines.

En conséquence de cette étude, il apparaît une certaine parenté, ou tout au moins des tendances communes, entre les acides humiques et les humines correspondantes : les composés phénoliques y sont identiques

Les humines sont plus riches en amino-acides, mais leurs teneurs semblent corrélées à celles des amino-acides des acides humiques.

3.7.- HUMINE ISOLEE PAR DESTRUCTION DE LA MATRICE MINERALE

Cette technique d'isolement de la matière organique, par attaque HF de la matrice minérale, nous permet de ramener le taux de cendres de l'humine à des proportions relativement faibles, 33 à 40 %. Malheureusement, ce traitement drastique ne permet pas, et de beaucoup, une récupération totale du matériel organique.

a) Bilan du carbone

Le bilan du carbone au cours de cette purification est très nettement déficitaire, puisque moins de la moitié du carbone initial est récupéré (tableau 4). Les résultats analytiques ne concerneront donc que la fraction la plus résistante de cette humine.

b) Analyse élémentaire

Etant donné les pertes considérables de matériel lors de l'isolement, il est très délicat d'interpréter les analyses élémentaires (tableau 21). On peut cependant remarquer que :

- les teneurs, très élevées, en soufre et en fer sont certainement liées à une présence abondante de pyrite ; conséquence d'une purification imparfaite ou plus probablement, étroitement associée à la phase organique,
- les analyses élémentaires organiques sont assez proches de celles des résidus d'hydrolyse d'acides humiques (figure 40), ce qui, a priori, n'est pas étonnant étant donné le traitement hydrolysant subi par les humines. (On peut cependant observer que les valeurs des rapports atomiques O/C sont moins élevées dans le cas des humines que dans celui des acides humiques hydrolysés). Le rapport atomique H/C permettant une classification des échantillons sensiblement identique à celle établie à l'aide des acides humiques.

Tableau 21.- Analyse élémentaire des résidus organiques après destruction de la matrice minérale par attaque fluochlorhydrique.

		C	H	O	N	Cendres			H/C	O/C
						Tot.	Fe	S		
Humine + AF + AH	SMO III	38.65	3.64	11.30	1.65	30.64	22.98	25.54	1.33	0.26
	VM II	40.08	3.38	12.90	2.05	32.44	3.74	4.70	1.01	0.24
Humine	BA II	36.55	3.46	11.05	1.17	36.98	4.14	13.04	1.14	0.30
	GG I	40.22	3.71	10.44	1.16	38.23	5.43	8.80	1.05	0.20
	GB I	32.41	2.05	10.37	0.95	33.01	20.60	29.83	0.75	0.24
	GB IV	23.27	1.57	6.10	0.75	40.67	26.05	41.57	0.81	0.20

c) Etude thermogravimétrique

Les courbes obtenues en thermogravimétrie sont peu différentes de celles obtenues avec les acides humiques et très voisines de celles obtenues avec les acides humiques hydrolysés (figure 39).

3.8.- DISCUSSION

De grandes difficultés sont liées à l'étude directe de l'humine : insolubilité, présence d'une matrice minérale. On pourrait cependant tenter de classer hypothétiquement la matière organique insoluble de nos échantillons en au moins deux catégories :

- une fraction importante (1/3) liée étroitement aux argiles, mais possédant les caractéristiques des acides humiques solubles ; elle correspond à l'humine extractible après traitement HF ;

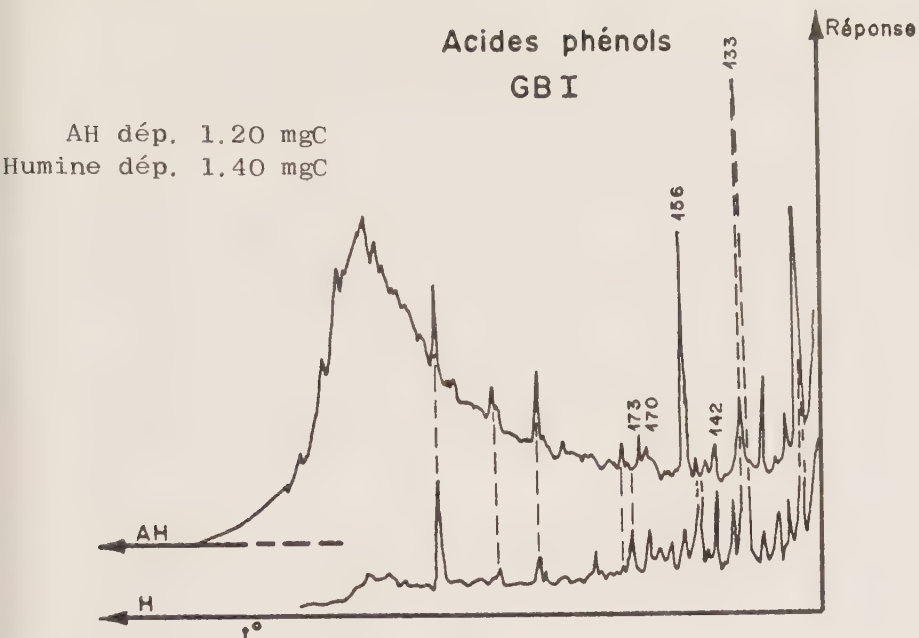


Figure 38a.-Comparaison des séparations par chromatographie en phase gazeuse des acides phénols résultant de la réduction par l'amalgame de sodium des AH et de l'humine d'un échantillon de sédiment marin récent (Golfe du Bénin : GB I)

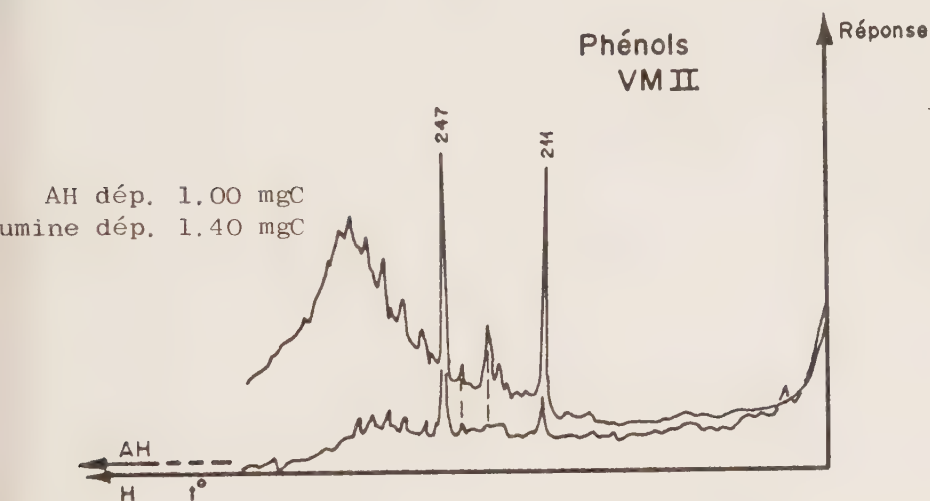


Figure 38b.- Comparaison des séparations par chromatographie en phase gazeuse des phénols résultant de la réduction par l'amalgame de sodium des AH et de l'humine d'un échantillon de sédiment marin récent (Vasière de Mean : VM II)

N.B. Afin de comparer les échantillons entre eux, les déposes indiquées (dép.) correspondent aux quantités de carbone des AH et des humines initiaux nécessaires à l'établissement de chacun des chromatogrammes.

- ▲ AH + AF + Humine (résidu d'attaque HF)
- AH
- AH hydrolysés

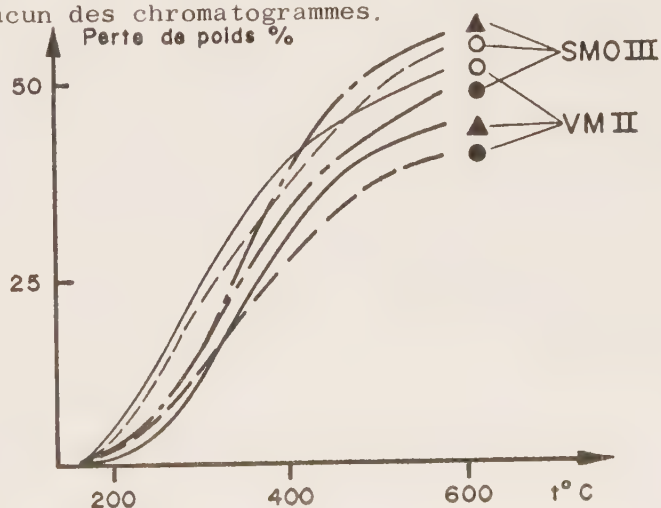


Figure 39.- Comparaison des courbes thermogravimétriques d'AH, d'AH hydrolysés et de résidus d'attaque HF de la matrice minérale.

- une fraction plus ou moins héritée de la matière organique originelle et particulièrement riche en substances protéiques, protégée par les argiles, qui permettrait d'expliquer la plus grande richesse en N aminé de l'humine.

S'il existe des différences entre les acides humiques et les humines, il n'en demeure pas moins vrai que certaines corrélations qualitatives et quantitatives lient ces deux classes de composés organiques : amino-acides, fonctions phénoliques, évolution du rapport AF/AH (d'une partie de l'humine), structures C-H aliphatiques (H/C). Il semble donc qu'en première approximation, on puisse accorder une certaine représentativité aux acides humiques, dont l'étude est plus aisée, en ce qui concerne les propriétés globales du matériel humifié des sédiments. Il est d'ailleurs admis en pédologie qu'acides humiques et humines constituent des étapes successives de l'humification.

Des études seraient cependant nécessaires afin de préciser la nature et le rôle exact de l'humine. L'étude des acides humiques constitue donc une première approche de celle de l'ensemble de la matière organique des sédiments récents et cela d'autant plus qu'ils représentent une fraction importante de celle-ci sur le plan quantitatif.

IV.- LES MATIERES ORGANIQUES DES SEDIMENTS SUB-AQUATIQUES RECENTS ET LEUR EVOLUTION VERS LES KEROGENES

Comme nous l'avons déjà indiqué, une des motivations de l'étude de la fraction organique des sédiments récents est d'accéder à une meilleure connaissance de la formation des hydrocarbures dans les bassins sédimentaires. Il est maintenant bien établi que cette formation est liée à l'évolution dans le sous-sol, de la matière organique sédimentaire, sous l'influence des facteurs géologiques, température et pression intervenant par le biais de l'enfouissement.

4.1.- EVOLUTION DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS MARINS

Les mécanismes de l'évolution de la matière organique des sédiments anciens sont relativement bien connus grâce aux études effectuées dans des séries sédimentaires (PHILIPPI, 1965 ; LOUIS et al., 1967 ; VASSOEVICH et al., 1969 ; TISSOT et al., 1971). Ces observations ont été confirmées par des expériences de laboratoire (TISSOT, 1966 ; LOUIS et al., 1966 ; DURAND et al., 1973 ; ALBRECHT, 1970) et les phénomènes simulés sur ordinateurs (TISSOT, 1969).

D'après ces travaux, l'élévation de température constitue le facteur déterminant de l'évolution de la matière organique. Afin de suivre les caractères globaux de cette formation, certains auteurs ont fait appel à la notion de chemin d'évolution (DURAND et al., 1973).

4.1.1.- Chemins d'évolution

De conception analogue aux chemins de carbonisation des macéraux du charbon présentés par VAN KREVELEN (1961), un chemin d'évolution peut être défini comme la suite d'états physico-chimiques successifs par lesquels passe une matière organique donnée, sous l'influence de facteurs diagénétiques et catagénétiques (DURAND et al., 1973)

De l'étude de tels chemins, se dégagent des faits permettant de préciser l'histoire de la matière organique au cours de l'enfouissement et notamment d'indiquer les grandes lignes de sa dégradation.

- Dans une première étape, correspondant à des enfouissements modérés (inférieurs en général à 1 500 m), il y a formation de produits oxygénés (CO₂ - H₂O) et de composés hétéroatomiques solubles dans les solvants organiques (résines et asphaltènes),
- dans une deuxième étape (débutant à partir d'un certain seuil de température), la formation d'hydrocarbures, de poids moléculaires de plus en plus faibles (huile puis gaz) est favorisée.

4.1.2.- Potentiel pétrologène des matières organiques anciennes

Des études récentes (DURAND et al., 1973 ; TISSOT et al., à paraître), ont montré qu'il existait des chemins d'évolution distincts selon les caractères initiaux des matières organiques, et en particulier leur plus ou moins grande richesse en groupements fixés sur le nucléus et surtout en structures aliphatiques. Cette richesse peut être évaluée à l'aide de critères analytiques reflétant de telles structures :

- valeur du rapport atomique H/C,
- intensité, en spectroscopie infra-rouge, des bandes d'absorption due aux liaisons C - H aliphatiques,
- importance des pertes de poids en analyse thermogravimétrique (effectuée sous atmosphère inerte).

Il a aussi été montré que l'aptitude d'une matière organique à former du pétrole au cours de l'enfouissement dépendait de cette richesse initiale en structures latérales : des matières organiques initialement pauvres en ces structures (H/C faibles, absorption des C - H aliphatiques peu intense, pertes de poids en ATG peu élevées) produiront peu d'hydrocarbures ; par contre, des matières organiques initialement riches en ces structures produiront de fortes quantités d'hydrocarbures.

Ainsi, pour mettre en évidence les chemins d'évolution de la matière organique des sédiments anciens, on peut reporter les analyses élémentaires des kérogènes dans un diagramme de Van Krevelen (DURAND et al., 1973 ; TISSOT et al., à paraître). Sur la figure 41, on a délimité le domaine d'existence des kérogènes dans ce diagramme et indiqué des exemples de chemins d'évolution suivis par des types différents de matières organiques anciennes.

- Le chemin noté I correspond à des matières organiques d'origine algale, très riches initialement en structures aliphatiques (MARCHAND et al., 1969).
- Le chemin noté II correspond à des matières organiques moins riches initialement en structures aliphatiques, telles que celles des schistes cartons du Toarcien du Bassin de Paris (TISSOT et al., à paraître).
- Le chemin noté III correspond à des matières organiques très pauvres en structures aliphatiques telles qu'on en trouve dans des séries où les apports organiques sont fortement influencés par le milieu continental (MAC IVER, 1967 ; TISSOT et al., à paraître).

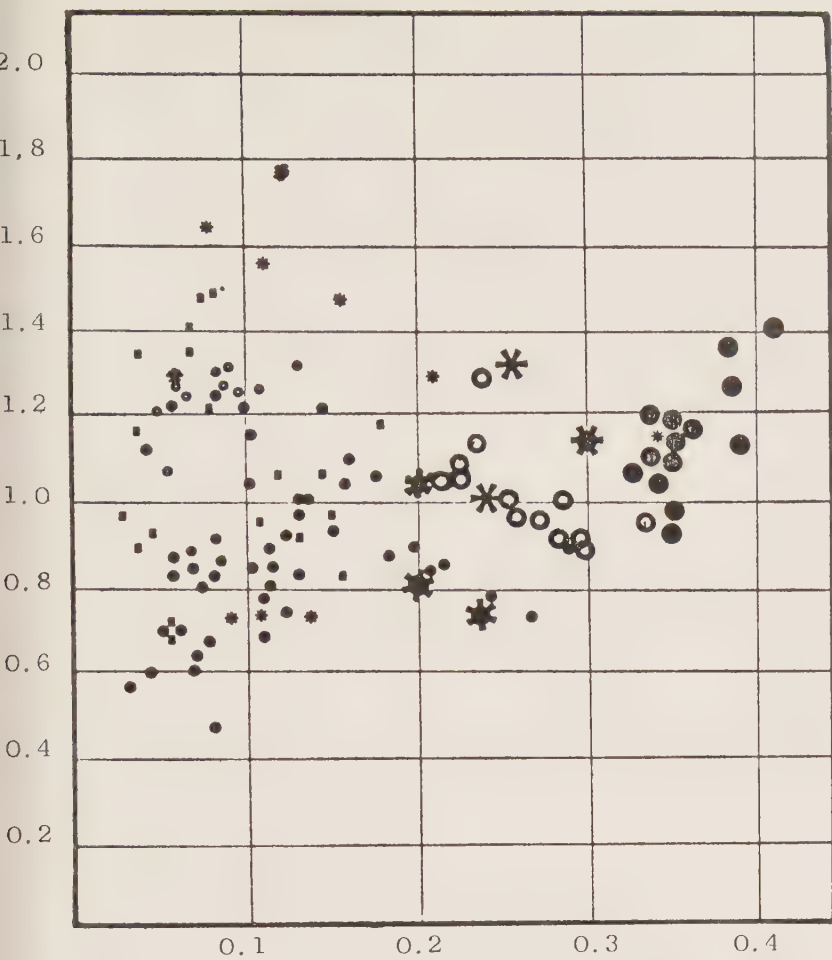
4.2.- PASSAGE DE LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS RECENTS A CELLE DES SEDIMENTS ANCIENS

D'après ce qui précède, l'étude de la matière organique des sédiments récents est utile à la compréhension des phénomènes de genèse des hydrocarbures ; elle constitue l'un des tous premiers maillons de l'évolution qui conduit des organismes vivants au pétrole et au gaz.

4.2.1.- Représentativité des fractions pédologiques et justification de l'étude de l'humus marin

Les techniques pédologiques utilisées pour isoler la matière organique des sédiments récents nous ont permis d'accéder à une fraction importante de cette dernière : les acides humiques.

H/C

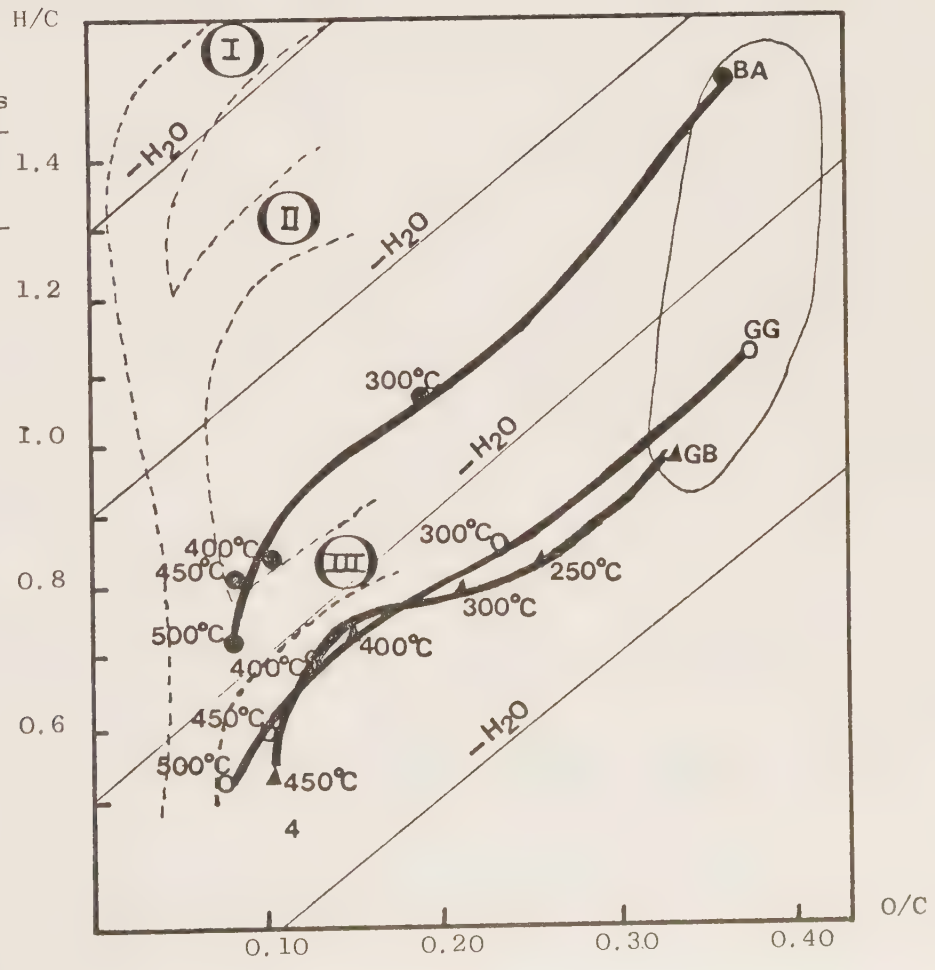


- Mat. Org. Tot. : résidu
attaque HF (AH + AF +
humine)
- Acides humiques
- * Kérogène (MARCHAND *et al.*, 1969)
- AH hydrolysés
- Kérogène (McIVER, 1967)
- Kérogène (DURAND *et al.*, 1972c)
- FORSMAN *et al.*, 1958
- *· Humine résidu attaque HF

Figure 40.- Comparaison dans un diagramme de Van KREVELEN (H/C - O/C) des domaines d'existence des kérogènes (analysés par différents auteurs) et de la matière organique des sédiments récents (AH, AH hydrolysés, humine, mat. org. totale).

O/C

Figure 41.- Comparaison des chemins d'évolution thermique (expérimentaux) des acides humiques (BA, GG, GB) et des chemins d'évolution (naturels) des kérogènes.



O/C

L'étude de ces composés constitue une première approche de celle de l'ensemble de la matière organique, cela d'autant plus qu'il semble exister, en ce qui concerne les caractères globaux, une certaine similitude entre les acides humiques et l'humine. Ces derniers étant d'ailleurs considérés par les pédologues comme des étapes successives de l'humification.

4.2.2.- Différence entre matières organiques de sédiments récents et de sédiments anciens

Il existe, entre ces deux catégories de matières organiques, des différences importantes, tant sur le plan de leur solubilité dans les réactifs alcalins que sur le plan de leur analyse élémentaire, spectroscopie infra-rouge, analyse thermogravimétrique.

a) Solubilité dans les réactifs alcalins

Alors que dans les sédiments récents les réactifs alcalins mettent en solution une part importante de la matière organique (20-60 % du carbone organique), ils n'en solubilisent généralement que très peu dans les sédiments anciens (DURAND, communication personnelle).

b) Domaine d'existence dans le diagramme de Van Krevelen

Dans le diagramme de Van Krevelen (H/C - O/C), le domaine d'existence des composés organiques des sédiments :

- acides humiques,
- acides humiques hydrolysés,
- humine et matière organique totale isolée par destruction de la matrice minérale (très comparables aux kérogènes par le mode de préparation),

est situé loin de celui des kérogènes (figure 40).

Le passage du premier domaine au second nécessite, entre autres, une perte notable en oxygène.

c) Teneur en azote

Les kérogènes sont aussi plus pauvres en azote; ainsi, les rapports atomiques N/C qui varient, pour ces derniers de 0.010 à 0.035 (DURAND, non publié), varient de 0.040 à 0.100 pour les acides humiques marins non hydrolysés, de 0.035 à 0.050 pour les acides humiques hydrolysés, et de 0.025 à 0.045 pour les humines et les matières organiques totales étudiées ici.

d) Spectroscopie infra-rouge

En spectroscopie infra-rouge, on observe les différences suivantes (figure 42) :

- absence dans les spectres de kérogènes (ESPITALIE et al., 1973) de bandes d'absorption des fonction azotées,
- l'absorption des fonctions oxygénées est moins intense, exception faite de celle de la bande C = O à 1 720 cm⁻¹ qui peut être importante dans le cas des kérogènes peu évolués.

On peut cependant remarquer qu'un spectre infra-rouge de kérogène peu évolué est très proche de celui d'un acide humique hydrolysé (figure 42).

e) Analyse thermogravimétrique

En analyse thermogravimétrique, la courbe de perte de poids d'un kérogène peu évolué (ESPITALIE et al., 1973) est assez différente de celle d'un acide humique. Ce dernier présente une perte de poids importante beaucoup plus tôt.

Par contre, la courbe de perte de poids d'un acide humique hydrolysé présente déjà des caractères plus proches de ceux des kérogènes (figure 43).

En définitive, pour passer de la matière organique des sédiments récents à celle des sédiments anciens (même les moins évolués de ceux qui sont étudiés dans la littérature), il faut une évolution importante dont la première étape pourrait avoir les effets d'une hydrolyse et débiterait par des transformations analogues à celles mises en évidence dans certaines carottes que nous avons étudiées, mais dont la deuxième étape permettrait, entre autres, d'abaisser la teneur en oxygène de la matière organique. Malheureusement, de tels processus qui rendent certainement nécessaires des enfouissements plus importants que ceux auxquels nous avons eu accès, n'ont pu actuellement être décrits. Cette carence en échantillons de sédiments récents déjà profondément enfouis, laisse donc subsister un hiatus important au niveau des termes servant d'intermédiaires entre la matière organique des sédiments récents et celle des sédiments anciens.

4.2.3.- Tentative de simulation du phénomène d'enfouissement

Nous avons tenté de simuler le phénomène d'enfouissement par une technique utilisée pour l'étude de l'évolution des kérogènes : le chauffage en atmosphère inerte. Pour cela, nous avons traité des acides humiques en les considérant comme représentatifs de la matière organique de départ.

a) Techniques expérimentales

Trois échantillons d'acides humiques (Baie de l'Aiguillon, Golfe de Gascogne, Golfe du Bénin), sont pyrolysés sous azote en programmation de température, avec une vitesse de chauffe de $4^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ jusqu'à 600°C . L'évolution consécutive est suivie en continu par analyse thermogravimétrique (figure 21). Quelques prises d'essai permettent l'étude de l'analyse élémentaire, des spectres infra-rouges et de la solubilité de ces produits.

b) Evolution simulée des acides humiques

Au cours de la pyrolyse, les acides humiques subissent un certain nombre de modifications importantes concernant leurs propriétés globales : solubilité, analyse élémentaire, spectres infra-rouges, perte de poids.

- Perte de poids : Les courbes de perte de poids en fonction de la température présentent la même allure générale pour les différents échantillons d'acides humiques (figure 21). La perte de poids, minime jusqu'à 200°C s'accélère entre 200°C et 450°C pour ensuite se ralentir notablement.

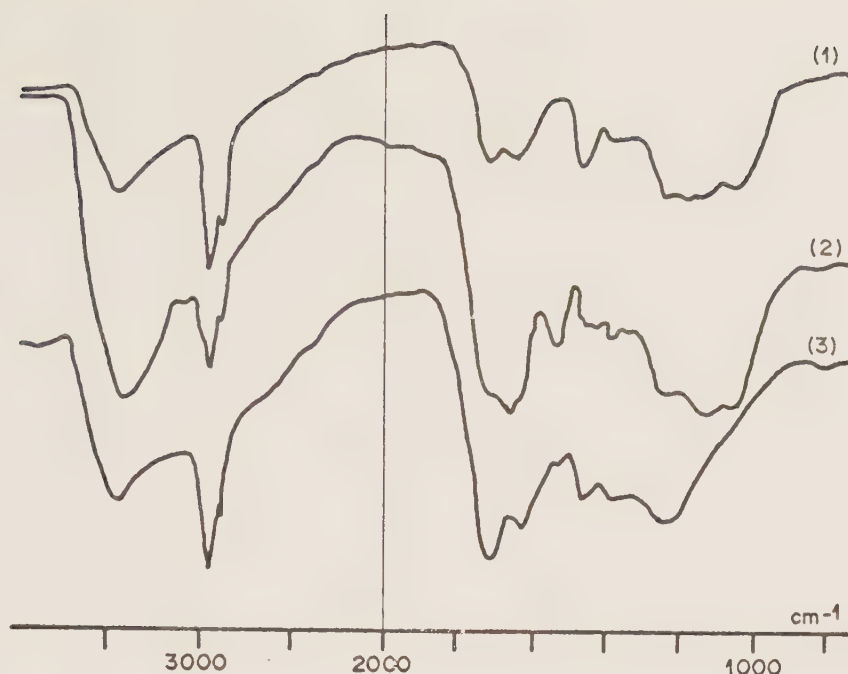


Figure 42.- Comparaison des spectres infra-rouges d'un kérogène peu évolué (1) VACHERAUVILLE (Toarcien du Bassin Parisien) et d'acides humiques d'un sédiment marin (BA I) avant (2) et après (3) hydrolyse acide HCl 6N.

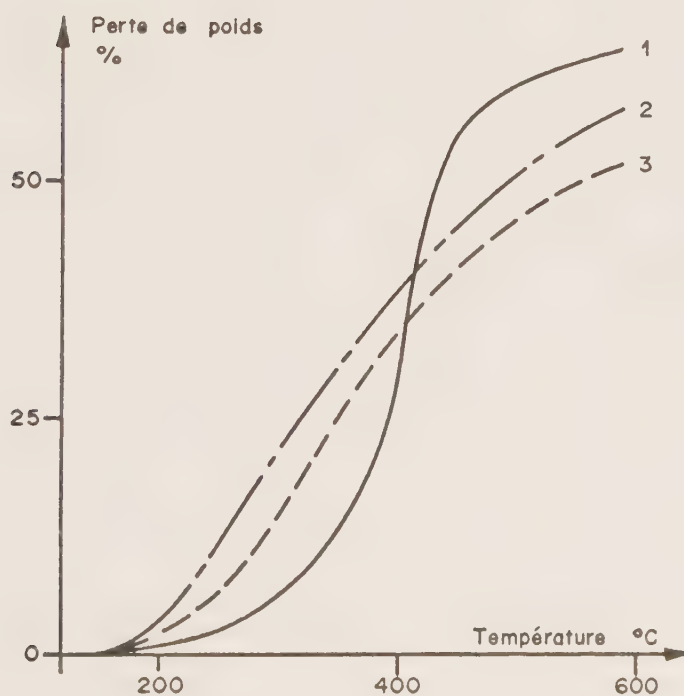


Figure 43.- Comparaison des courbes thermogravimétriques d'un kérogène peu évolué (1) VACHERAUVILLE (Toarcien du Bassin Parisien) et d'acides humiques d'un sédiment marin (SMO III) avant (2) et après (3) hydrolyse acide HCl 6N.

- Spectroscopie infra-rouge : les modifications structurales des acides humiques au cours de la pyrolyse se traduisent, en infra-rouge, par une diminution très marquée des fonctions oxygénées particulièrement nette dans les régions 3 500 - 3 300 cm⁻¹ (OH liés) ; 2 500 - 2 300 cm⁻¹ et 1 720 - 1 (COOH) ; et par une diminution progressive de l'absorption due aux C-H aliphatiques jusqu'à 400°C suivie de sa disparition quasi totale entre 400°C et 450°C (figure 44).

- Solubilité dans les réactifs alcalins : des essais de solubilisation des acides humiques dans le mélange pyrophosphate-soude nous ont permis de constater leur insolubilisation croissante au cours du chauffage (tableau 22), phénomène les rapprochant des kérogènes. Une des raisons de cette perte de solubilité pourrait être la diminution qui peut être suivie en spectroscopie infra-rouge, de certaines fonctions oxygénées telles que les groupements carboxyles et hydroxyles (figure 44).

Tableau 22.- Insolubilisation des acides humiques (Golfe de Gascogne) au cours de la pyrolyse en atmosphère inerte

Température °C	Solubilité	% Solubilité corrigée de la perte de poids
20°	100% ⁺ 5	100 %
300°	45% ⁺ 5	36 %
400°	15% ⁺ 5	9 %
450°	15% ⁺ 5	8 %
500°	15% ⁺ 5	7 %

- Analyse élémentaire : Les modifications observées précédemment se traduisent dans le diagramme de Van Krevelen (H/C - O/C) par la matérialisation graphique de chemins d'évolutions (figure 41). A l'observation, il semblerait cependant que les structures aliphatiques disparaissent trop rapidement, ceci se traduit par des chemins d'évolutions se dirigeant rapidement vers les petites valeurs de H/C, et cela en suivant approximativement les lignes de perte en H₂O (figure 41). Ce phénomène pourrait s'expliquer par la trop grande richesse en oxygène de nos produits humiques de départ, lesquels subissant une véritable auto-oxydation, avec pour conséquence la destruction des chaînes aliphatiques, l'hydrogène étant utilisé pour former de l'eau, ainsi que le suggère Van KREVELEN (1961) dans son interprétation sur les mécanismes de dégradation thermique des substances analogues aux charbons. On peut donc penser que l'évolution thermique naturelle est précédée d'une étape de "maturation" de la matière organique pendant laquelle se produit le départ d'une grande partie de l'oxygène. D'autre part, il est intéressant de constater que les chemins d'évolutions artificielles de nos acides humiques restent distincts et sensiblement parallèles au cours du chauffage jusqu'à des températures de l'ordre de 400°C confirmant ainsi l'influence de l'importance initiale des structures aliphatiques dans le devenir du matériel organique.

4.3.- DISCUSSION

Un certain nombre de caractères séparent les kérogènes et les acides humiques de sédiments marins récents ; ces derniers se distinguent en particulier par leur plus grande richesse en oxygène, en azote, et par leur solubilité dans les réactifs alcalins.

Cependant, les critères considérés comme indicateurs du potentiel pétroligène des kérogènes (rapports atomiques H/C, ATG, spectres infra-rouges) existent déjà au niveau de la matière organique fraîchement déposée. Ceci laisse supposer que ce potentiel pétroligène est déjà déterminé au moment du dépôt.

Dans le but de suivre leur transformation en kérogène, nous avons tenté de simuler, suivant une technique utilisée pour les matières organiques anciennes, l'évolution thermique correspondant à un enfouissement profond des acides humiques. Cette évolution provoque une insolubilisation de nos produits, accompagnée d'une perte d'oxygène. Toutefois, il semble que cette perte se fasse aux dépens des structures aliphatiques, par départ d' H_2O , en détruisant ainsi le potentiel pétroligène des acides humiques. Ce phénomène semble donc indiquer l'existence d'une étape, préalable à l'évolution thermique, durant laquelle une grande partie de l'oxygène serait éliminée sans que les groupements aliphatiques soient affectés.

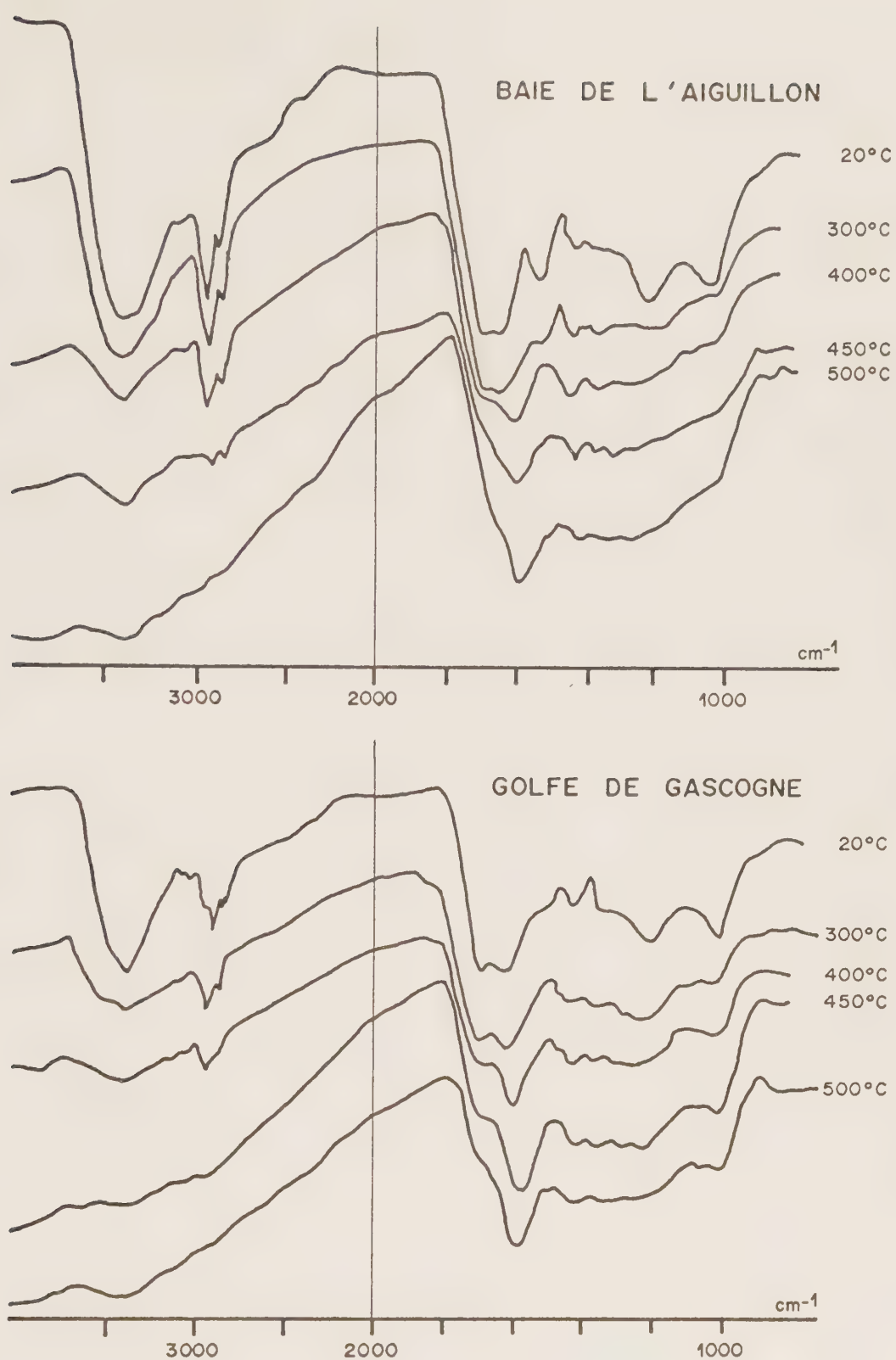


Figure 44.- Evolution des caractéristiques spectrales d'acides humiques de sédiments marins (BA et GG) en cours de pyrolyse sous atmosphère d'azote.

V.- DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS GENERALES

Bien que relativement rares, les hydrocarbures sont indifféremment répartis à travers les séries sédimentaires, aussi bien dans l'espace que dans le temps. Ils doivent donc tirer leur origine de "sources banales et de processus très communs" (AUBOIN et al., 1968).

Les mécanismes géologiques responsables de la formation proprement dite du pétrole, à partir de matières organiques existant dans les séries anciennes sont bien connus ; en particulier, des travaux récents ont permis de mettre en évidence le rôle important joué par le facteur température intervenant par le biais de l'enfouissement. Par contre, il n'existe pratiquement aucune donnée concernant l'ensemble des processus permettant de passer des organismes vivants à cette matière organique évoluée disséminée dans les roches. Une telle lacune justifie les études entreprises depuis peu d'années, concernant la matière organique des sédiments récents sub-aquatiques. Pour notre part, nous avons abordé ce problème sous l'angle pédologique, en assimilant les vases à des sols sous-marins. L'application à ce matériel de techniques analytiques propres à la biochimie des sols terrestres nous a permis l'étude d'une fraction importante de son contenu organique : les acides humiques.

Les acides humiques des sédiments marins présentent un grand intérêt sur le plan quantitatif puisqu'ils représentent une part importante du matériel organique (16 à 55 %) mais aussi sur le plan qualitatif : les quelques observations effectuées sur l'humine (fraction insoluble dans les réactifs alcalins des composés humiques) semblent indiquer que cette dernière présente une certaine similitude avec les acides humiques en ce qui concerne les caractères globaux. Ces deux fractions sont d'ailleurs considérées en pédologie comme des maillons successifs de l'humification. L'étude des acides humiques constitue donc une première approche de celle de l'ensemble de la matière organique des sédiments récents.

5.1.- COMPARAISON ENTRE ACIDES HUMIQUES MARINS, ACIDES HUMIQUES TERRESTRES ET KEROGENES

Les acides humiques des vases marines présentent un certain nombre de caractères qui les différencient des acides humiques de sols terrestres et des kérogènes. Ils se distinguent, en particulier, des acides humiques terrestres par :

- une plus grande importance des chaînes peptidiques (du moins en ce qui concerne les échantillons les plus proches de l'interface eau-sédiment),
- une richesse plus élevée en structures C - H aliphatiques qui, par suite de leur influence sur la conformation de la macromolécule, pourraient être responsables de l'encombrement moléculaire considérable de ces produits, soit par des ramifications latérales très importantes, soit par la forme même de la molécule : nuclei reliés entre-eux par de nombreuses chaînes aliphatiques (ORLOV et al., 1971)

- mais aussi par un rendement plus faible en composés phénoliques simples lors d'une dégradation réductrice (amalgame de sodium). Ce dernier point doit être actuellement interprété avec prudence (SCHNITZER et al., 1973) ; il pourrait cependant indiquer de grandes différences, tant sur le plan de l'apport organique que sur celui de la synthèse des acides humiques en milieu marin.

Ces acides humiques se distinguent d'autre part des kérogènes par :

- leur solubilité dans les réactifs alcalins,
- leur teneur en fonctions azotées et oxygénées plus élevées,
- l'existence d'une fraction hydrolysable (DURAND, non publié).

Ces deux séries de résultats soulèvent d'une part le problème des causes déterminant les propriétés originales des acides humiques de sédiments marins par rapport à ceux des sols terrestres, et d'autre part, le problème des processus évolutifs permettant de passer des composés humiques aux kérogènes générateurs d'hydrocarbures.

5.2.- FACTEURS CONDITIONNANT LES CARACTERISTIQUES DES ACIDES HUMIQUES MARINS

Les caractéristiques des acides humiques marins dépendent certainement étroitement de la nature de l'apport organique, des conditions de conservation de ce matériel et des mécanismes de son incorporation au sein des composés humiques.

5.2.1.- Matériel organique de départ

La pauvreté de nos acides humiques en composés phénoliques identifiables et en groupements hydroxyles phénoliques libres suggère l'existence d'un apport organique ayant de faibles teneurs en composés phénoliques et en particulier non ligneux.

De plus, les caractères fonctionnels de ces molécules, richesse en amino-acides et importance des chaînes aliphatiques, les rapprochent du matériel planctonique (OTSUKI, 1968). BOUGIS (1968) cite en effet, pour ces organismes, des teneurs en protéines variant de 20 à 50 % du poids sec, et BLUMER et al. (1963-1964) signalent la présence en quantités importantes d'alcanes isoprénoïdes dans le zooplancton.

En définitive, il serait donc tentant d'attribuer à ces acides humiques une origine à dominance autochtone, c'est-à-dire planctonique. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que des composés d'origine continentale pourraient être également incorporés dans ces acides humiques, après avoir subi au cours de leur transport ou de leur dépôt, en milieu marin, des modifications importantes masquant leurs caractères initiaux. De plus, il faut remarquer que les résidus ligneux présentent en milieu anaérobie, une grande résistance à la décomposition (VAROSSIEAU et al., 1951). Il ne serait donc pas étonnant que même dans le cas d'un apport de matière organique continentale, la lignine ne participe que difficilement à la formation des acides humiques.

5.2.2.- Conditions de conservation de la matière organique

La richesse en substances organiques d'un sédiment marin est assujettie à de nombreuses conditions :

- la productivité organique,
- la durée de sédimentation (dépendant de l'épaisseur de la tranche d'eau et des courants), dont l'augmentation accroît les chances de destruction des particules organiques,
- la concentration en oxygène dissous des eaux, favorisant les processus de fermentation oxydatifs (DEBYSER et al., 1969),
- la nature minérale des dépôts et particulièrement, la granulométrie : les sédiments fins (argiles) étant plus aptes à conserver la matière organique que les sédiments grossiers (sables) (THOMAS et al., 1972).

Cependant, le milieu aquatique présente une plus grande probabilité de conservation de la matière organique que le domaine continental où la présence d'oxygène gazeux qui diffuse généralement facilement dans les sols, provoque sa destruction rapide. Elle permettrait la persistance de structures oxydables telles que les chaînes peptidiques et C - H aliphatiques au sein des molécules humiques. Ainsi, on peut penser que dans le cas d'une exondation, la matière organique des sédiments marins subirait une évolution lui faisant perdre une partie de ses caractéristiques et en particulier affecterait sa richesse relative en structures aliphatiques, soit par biodégradation, soit par condensation oxydative.

5.2.3.- Lieu de synthèse des acides humiques

Cette étape de l'histoire de la matière organique sédimentaire présente un intérêt tout particulier par les incidences que peut avoir la synthèse des composés humiques sur la structure et sur le devenir de cette dernière. En raison de l'importance des conditions de milieu, notamment, des conditions d'oxydoréduction dans le déterminisme de l'élaboration des substances humiques (ZIECHMANN, 1972), il est indispensable de localiser avec exactitude les niveaux où se déroulent ces processus de synthèse. Malheureusement, dans l'état actuel des connaissances, il est impossible de préciser si ce phénomène a lieu au sein de l'eau de mer pendant la sédimentation (DAUMAS, 1971), au niveau de l'interface eau-sédiment ou dans les premières centimètres du dépôt.

5.3.- PROCESSUS EVOLUTIFS

La formation du pétrole, à partir d'une matière organique fraîchement déposée, rend nécessaire tout un ensemble de processus évolutifs :

5.3.1.- Evolution précoce

Nous avons pu montrer à l'intérieur de certaines carottes étudiées, l'existence d'une évolution que l'on peut comparer au phénomène d'humification survenant dans les sols. Elle en possède d'ailleurs un grand nombre de caractères et semble consister en une condensation croissante des structures, accompagnée d'une dégradation des chaînes peptidiques. Cependant, contrairement à ce qui se passe dans les sols, les fonctions C - H aliphatiques ne semblent pas altérées au cours de l'évolution (ces

structures se révèlent d'ailleurs résistantes à l'hydrolyse acide : HCl 6N). De plus, un des phénomènes d'insolubilisation des composés humiques pourrait se produire à ce niveau, par formation d'humate de calcium. La rupture des chaînes peptidiques permet la libération d'un certain nombre d'acides-amino qui sont, soit réinclus dans la molécule humique au moyen de liaisons résistantes, soit minéralisés au sein de l'eau interstitielle : une partie de l'azote ammoniacal peut alors être fixée par les argiles (KEMP et al., à paraître), une autre restant dans la phase liquide d'où cet azote peut facilement participer aux cycles biologiques.

Ces différents processus évolutifs semblent dépendre étroitement des conditions de milieu ; ils pourraient, en particulier, être considérablement ralentis aux basses températures (périodes de glaciation du quaternaire) (STEVENSON, 1969). Un tel mécanisme permettrait par simple étude des acides humiques, de se faire une idée des variations thermiques survenant au moment des dépôts.

5.3.2.- Phase de "maturation"

La matière organique résultant de l'évolution précédente possède une trop grande quantité d'oxygène ; dans l'hypothèse où acides humiques et humines seraient les précurseurs des hydrocarbures, on doit admettre que l'élimination de cet oxygène se ferait sans destruction des structures C - H aliphatiques. Cette étape, que nous appelons "phase de maturation", n'a malheureusement pas pu être observée, en raison du manque d'échantillons prélevés à des profondeurs suffisantes dans les sédiments récents. On peut penser que, à défaut du départ d'oxygène, une évolution, liée à l'élévation de température afférente à l'enfouissement des dépôts sédimentaires, aboutirait à la destruction des structures C - H aliphatiques par autooxydation avec formation de H₂O.

Alors que l'utilisation d'une technique de simulation du phénomène d'enfouissement, basée sur le chauffage à température croissante en atmosphère inerte (N₂) permet de reproduire les grandes lignes de la genèse des hydrocarbures à partir de matières organiques (qui contiennent peu d'oxygène) de sédiments anciens (déjà lithifiés mais n'ayant encore subi que de faibles élévations naturelles de température) (TISSOT et al., 1966 ; LOUIS et al., 1966 ; ALBRECHT, 1970 ; DURAND et al., 1973 ; TISSOT et al., 1973), par contre, cette technique, appliquée à nos produits, issus de sédiments marins récents, et qui contiennent beaucoup d'oxygène, provoque la destruction rapide des structures C - H aliphatiques (comme on peut le suivre en spectroscopie infra-rouge) et leur fait suivre dans le diagramme de Van Krevelen (H/C - O/C) un chemin d'évolution sensiblement parallèle aux lignes de pertes en H₂O.

Il serait donc du plus grand intérêt de pouvoir disposer d'échantillons de sédiments marins suffisamment enfouis (quelques dizaines de mètres ?), afin de pouvoir confirmer l'existence de cette "maturation", qui permettrait d'aboutir au kérogène, et s'il y a lieu, de caractériser les facteurs qui en sont responsables.

D'autre part, c'est certainement au cours de cette phase que doit se produire l'insolubilisation des produits organiques (dans les réactifs alcalins), phénomène susceptible d'être corrélé à la disparition de certaines fonctions oxygénées (carboxyles et hydroxyles).

5.3.3. - Phase de dégradation

Située en dehors du cadre de cette étude, cette étape correspond aux modifications physico-chimiques, de la matière organique, afférentes à l'enfouissement profond dans les sédiments (température - pression) pour aboutir à la production d'hydrocarbures (PHILIPPI, 1965 ; LOUIS et al., 1967 ; VASSOEVICH et al., 1969, TISSOT et al., 1971 ; DURAND et al., 1973 ; TISSOT et al., 1973).

En conclusion, un des premiers résultats de ce travail a été de préciser un certain nombre de différences existant entre les acides humiques issus des sols terrestres et ceux présents dans les vases marines. En particulier, nous avons mis en évidence l'importance des structures C - H aliphatiques chez ces derniers. Nous avons également pu montrer l'existence, du moins dans certaines carottes, d'une évolution précoce assimilable dans ses grandes lignes à une humification (condensation des structures et protéolyse), mais n'altérant pas les fonctions C - H aliphatiques.

Les critères de classification des kérogènes (basés sur l'importance des structures C - H aliphatiques) existent déjà au niveau de la matière organique fraîchement déposée. Dans un bassin sédimentaire donné, il devrait donc être possible de prévoir l'aptitude d'une matière organique à former des hydrocarbures, grâce à sa richesse en C - H aliphatiques. Ce critère, qui présente l'avantage de pouvoir être quantifié analytiquement, pourrait être facilement évalué à partir de mesures effectuées sur les acides humiques extraits des dépôts concernés.

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire, nous a permis de souligner un certain nombre de faits importants. Cependant, il ne constitue qu'une approche des problèmes fondamentaux que pose la matière organique des sédiments sub-aquatiques récents. En particulier, des études structurales approfondies seraient nécessaires afin de préciser et d'expliquer les différences apparaissent entre les composés organiques des sols terrestres et ceux des fonds sous-marins. De même, l'obtention d'échantillons issus de carottes suffisamment longues, de sédiments, devrait aboutir à la mise en évidence des termes de passage entre cette matière organique et celle, disséminée dans les sédiments anciens, génératrice d'hydrocarbures.

REFERENCES

- ABRIOUX (M.F.), DUPUIS (T.), JAMBU (P.), 1972 - Contribution de l'analyse thermique à l'étude des acides humiques et de leurs sels de sodium. J. Thermal Anal. 4, 383-401.
- ALBRECHT (P.), 1970 - Etude des constituants organiques des séries sédimentaires de Logbaba et de Messel. Transformations diagénétiques. Thèse Doc, Etat, Univ. Strasbourg, Mém. Serv. Carte Géol. Als. Lorr., 32, 119 p.
- ANDERSON (G.), 1961 - Estimation of purines and pyrimidines in soil humic acid, Soil Sci., 91, 156-161.
- ANDREUX (F.), METCHE (M.), JACQUIN (F.), 1971 - Incorporation de l'azote aminé dans la phytomélanine issue de la polymérisation oxydative de l' α -hydrojurglone. C.R. Acad. Sci., Paris, 272, 2729-2731.
- ANDREUX (F.), 1974 - à paraître.
- AUBOIN (J.), BROUSSE (R.), LEHMAN (J.P.), 1968 - Précis de Géologie, tome 1, Dunod, Paris, éd., 712 p.
- BAILLY (J.R.), MARGULIS (H.), 1968 - Etude de quelques acides humiques sur gel de dextrane. Plant and Soil, XXIX (3), 343-361.
- BELLAMY (L.J.), 1958 - The infra-red spectra of complex molecules. 2nd Edit. John Wiley Et. sons, Inc. New-York.
- BLOM (L.), EDELHAUSEN (L.), VAN KREVELEN (D.W.), 1957 - Chemical structure and properties of coal : XVIII Oxygen groups in coal and related products. Fuel, 36, 135-153.
- BLUMER (M.), MULLIN (M.M.), THOMAS (D.W.), 1963 - Pristane in zooplankton. Science, New-York, 140, 974 p.
- BLUMER (M.), MULLIN (M.M.), THOMAS (D.W.), 1964 - Pristane in the marine environment. Helgol. Wiss. Meeresinters, 10, 187-201.
- BORDOVSKIY (O.K.), 1965 - Accumulation and transformation of organic substance in marine sediments. Marine Geol., 3, 3-114.
- BORDOVSKIY (O.K.), 1969 - Organic matter of recent sediments of the Caspian Sea. Oceanology, 9, 799-807.
- BOUGIS (P.), 1968 - Le plancton - Collect. Que sais-je ?
- BOURCART (J.), PEREAU (P.), 1941 - Sur une méthode de fractionnement du constituant organique des vases. C.R. Acad. Sci. Paris, 212, 1044-1046.
- BREMMER (J.M.), 1967 - Nitrogenous compounds. Soil Biochemistry, edited by A.D. Mc LAREN and G.H. PETERSON : Marcel Dekker inc., New-York N.Y., 19-66.
- BROWN (F.S.), BOEDECKER (M.J.), NISSENBAUM (A.), KAPLAN (I.R.), 1972 - Early diagenesis in a reducing fjord, Saanich Inlet, British Columbia III changes in organic constituents of sediments. Geochem. and Cosmochem. Acta, 1972, 36, 1185-1203.
- BRUCKERT (S.), JACQUIN (F.), METCHE (M.), 1967 - Contribution à l'étude des acides phénols présents dans les sols. Bull. E.N.S.A. Nancy, IX (2), 73-92.

- BRUCKERT (S.), 1970 - Influence des composés organiques solubles sur la pédogénèse en milieu acide. Thèse Doc. Etat, Univ. Nancy.
- BURGES (N.A.), HURTS (H.M.), WALKDEN (S.B.), DEAN (F.M.), HIRST (M.), 1963 - Nature of humic acids. *Nature*, 199, 696-697.
- BURGES (N.A.), HURST (H.M.), WALKDEN (S.B.), 1964 - The phenolic constituents of humic acid and their relation to lignin of the plant cover. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 28, 1547-1554.
- CALVEZ (C.), 1970 - Contribution à l'étude des processus d'extraction et de caractérisation des composés humiques. Thèse Spécialité, Univ. Nancy, 66 p.
- CARBALLAS (T.), ANDREUX (F.), METCHE (M.), 1972 - Influence directrice de certains constituants de la litière sur l'élaboration et les propriétés de la matière organique d'un sol brun calcaire. *Bull. E.N.S.A.I.A.*, XIV (2), 245-261.
- CAUWET (G.), GADEL (F.), 1970 - Etude géologique et géochimique d'une carotte prélevée dans le golfe du Lion. *Bull. BRGM*, 2ème série, section IV, n° 4.
- CHAMLEY (H.), 1972 - Destruction d'argile dans les sapropels de Méditerranée Orientale. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274, 2837-2840.
- CHAMLEY (H.), 1973 - Communication personnelle.
- COMITE D'ETUDE MARINE, 1972 - Campagne Benin, 1971 : Compte-rendu des journées de travail à Bordeaux, les 18 et 19 décembre 1972. Rapport ELF-RE ; DE-Laboratoire d'exploration - 2035 - n° 3 - 1694 JE/mt 15 pages.
- CONAN (J.), 1970 - Contribution à la connaissance de la matière organique de quelques sédiments marins et lacustres. Thèse Fac. Strasbourg.
- COULSON (C.B.), DAVIES (R.I.), LEWIS (D.A.), 1960 - Polyphenols in plant, humus and soil. *J. Soil Sci.*, 11, 20-29.
- DAUMAS (R.), 1971 - Les acides aminés du plancton et de l'eau de mer. Leur rôle dans la formation des complexes organiques dissous. Thèse Univ. Aix-Marseille.
- DEBYSER (J.), 1959 - Contribution à l'étude géochimique des vases marines. Thèse Facul. Sci. Paris, Ed. Technip, 249 p.
- DEBYSER (J.), DEROO (G.), 1969 - Faits d'observation sur la genèse du pétrole : facteurs contrôlant la répartition de la matière organique dans les sédiments. *Revue IFP*, XXIV (1), 21-48
- DEGENS (E.T.), REUTER (J.H.), SHAW (N.F.), 1964 - Biochemical compounds in offshore California sediments and sea waters. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 28, 45-66.
- DELTEIL (J.R.), VALERY (P.), MONTADERT (L.), PINEL (C.), 1969 - Compte-rendu de la campagne de carottage Gestlande III dans le Golfe de Gascogne. IFP Publication interne (Réf. Géologie, n° 15.461).
- DORMAAR (J.F.), METCHE (M.), JACQUIN (F.), 1970 - Extraction and purification of humic acids from a rendzina A_h and a Podzol B_h horizon. *Soil Biol. Biochem.*, 2, 285-293.
- DUBIN (V.N.), FIL'KOV (V.A.), 1968 - Fractionation of humic acids in some moldavian soils by Sephadex filtration. *Pochvovedenie*, 5, 639-646.

- DUCHAUFOR (Ph.), JACQUIN (F.), 1963 - Recherche d'une méthode d'extraction et de fractionnement des composés humiques contrôlée par électrophorèse. Ann. Agron., 14, 885-918.
- DUCHAUFOR (Ph.), JACQUIN (F.), 1966 - Nouvelles recherches sur l'extraction et le fractionnement des composés humiques. Bull. E.N.S.A. Nancy, VIII (1), 23-25.
- DUCHAUFOR (Ph.), 1970 - Précis de Pédologie, 3ème édit., Masson Paris édit. 481 p.
- DUCHAUFOR (Ph.), 1972 - Processus de formation des sols. Document CRDP Nancy 182 pages.
- DUCHAUFOR (Ph.), 1973 - Action des cations sur les processus d'humification Sci. du sol, à paraître.
- DUMON (J.C.), 1972 - Résultats du fractionnement de la matière organique humifiée extraite de sédiments fluviatiles, laguno-marins et marins. Bull. Inst. Géol. Bassin Aquitaine, 12, 15-23.
- DUPUIS (T.), 1971 - Caractérisation par analyse thermique différentielle des complexes de l'aluminium avec les acides fulviques et humiques. J. Thermal Anal. 3, 281-288.
- DURAND (B.), ESPITALIE (J.), NICAISE (G.), 1972a - Contribution à l'étude de la matière organique insoluble des sédiments anciens (kérogène) par différentes méthodes physico-chimiques (1ère partie). IFP publication interne, Réf. 20.212.
- DURAND (B.), ESPITALIE (J.), NICAISE (G.), ROUSSEL (J.C.), 1972b - Contribution à l'étude de la matière organique insoluble des sédiments anciens (kérogène) par différentes méthodes physico-chimiques (2ème partie). IFP publication interne, réf. 20.330.
- DURAND (B.), ESPITALIE (J.), NICAISE (G.), COMBAZ (A.), 1972c - Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du bassin de Paris : I. Etude par les procédés optiques, analyse élémentaire, étude en microscopie et diffraction électronique. Revue IFP, 27 (6), 865-884.
- DURAND (B.), ESPITALIE (J.), 1973 - Evolution de la matière organique au cours de l'enfouissement des sédiments. C.R. Acad. Sci. Paris, 276, 2253-2256.
- ESPITALIE (J.), DURAND (B.), ROUSSEL (J.C.), SOURON (C.), 1973 - Etude de la matière organique insoluble (kérogène) des argiles du Toarcien du Bassin de Paris : II. Etudes en spectroscopie infra-rouge, en analyse thermique différentielle et en analyse thermogravimétrique. Revue IFP, 28 (1), 37-66.
- FELBECK (G.T.), 1971 - Structural hypotheses of soil humic acids. Soil sci., 111 (1), 42-48.
- FIAIG (W.), 1966 - Chemistry of humic substances : in the Use of Isotopes in soil organic matter studies. Pergamon Press, Oxford, 103-127.
- FIAIG (W.), 1970 - Contribution à la connaissance de la constitution et de la synthèse des acides humiques. Bull. A.F.E.S. (2), 39-72.
- FIAIG (W.), 1971 - Organic compounds in soil. Soil Sci., 111 (4), 19-33.
- FORSMAN (J.P.), HUNT (J.), 1958 - Insoluble organic matter (kerogen) in sedimentary rocks of marine origin. In "Habitat of oil" A.A.P.G. Symposium, Tulsa, 747-778.

- GADEL (F.), 1969 - Etude des substances humiques de sédiments lagunaires et marins. Vie et Milieu, B, XX, 2-B, 221-256.
- GOH (K.M.), STEVENSON (F.J.), 1971 - Comparison of infra-red spectra of synthetic and natural humic and fulvic acids. Soil Sci., 112 (6), 392-400.
- GUCKERT (A.), 1973 - Contribution à l'étude des polysaccharides dans les sols et de leur rôle dans les mécanismes d'agrégation. Thèse Doc. Etat, Univ. Nancy.
- GUILLET (B.), 1972 - Relation entre l'histoire de la végétation et la podzolisation dans les Vosges. Thèse Doc. Etat, Univ. Nancy, 104 p.
- GUILLET (B.), 1973 - Communication personnelle.
- HAIDER (K.), FREDERICK (L.R.), FLAIG (W.), 1965 - Reactions between amino-acids compounds and phenols during oxydation. Plant and Soil, 22, 49-64.
- HAIDER (K.), MARTIN (J.P.), 1967 - Synthesis and transformation of phenolic compounds by epicoccum nigrum in relation to humic acid formation. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 31, 766-772.
- HARVEY (H.W.), 1957 - The chemistry and fertility of sea waters. Cambridge University Press, 234 p.
- HARWORTH (R.D.), 1971 - The chemical nature of humic acid. Soil Sci., 1971, 111 (1), 71-79.
- HUC (A.Y.), 1970 - Application d'une méthode de caractérisation de la matière organique des sédiments marins. D.E.A. Univ. Nancy, 47 p.
- ISHIWATARI (R.), 1967 - Infra-red absorption band at 1540 cm⁻¹ of humic acid from a recent lake sediment. Geochem. J. Japan, 1, 61-70.
- ISHIWATARI (R.), 1969 - An estimation of the aromaticity of a lake sediment humic acid by air oxidation and evaluation of it. Soil Sci., 107 (1), 53-57.
- ISHIWATARI (R.), 1970 - Structural characteristics of humic substances in recent lake sediments. In advances in organic geochemistry (ed. G.D. Hobson and G.C. Speers), Pergamon Press, 283-311.
- ISHIWATARI (R.), 1971 - Molecular weight distribution of humic acids from lake and marine sediments. Geochem. J. Japan, 5, 121-132.
- JACKSON (M.P.), SWIFT (R.S.), POSNER (A.M.), KNOX (J.R.), 1972 - Phenolic degradation of humic acid. Soil Sci., 114 (1), 75-78.
- JACQUIN (F.), 1963 - Contribution à l'étude des processus de formation et d'évolution des divers composés humiques. Thèse Doc. Etat Univ. Nancy, Bull. E.N.S.A. Nancy, V, 1-156.
- JACQUIN (F.), CALVEZ (C.), DORMAAR (J.F.), METCHE (M.), 1970 - Contribution à l'étude des processus d'extraction et de caractérisation des composés humiques. Bull. Assoc. Fr. Etude du sol, 4, 27-38.
- JACQUIN (F.), 1971 - Communication personnelle.
- JACQUIN (F.), BRUCKERT (S.), NGUYEN QUAT HAO, 1971 - Mise au point sur l'utilisation des gels Sephadex pour le fractionnement de composés humiques. Bull. Assoc. Fr. Etude du sol, 2, 9-15.
- KARAVAEV (N.M.), BUDYAK (N.F.), 1960 - Investigation on the called humic acids from fresh water sapropels. Koklady Akad. Nauk. SSSR, 132-192-194.

- KASATOCHKIN (V.I.), BORDOVSKIY (O.K.), LARINA (N.K.), CHERKINSKAYA (K.T.), 1967 - Chemical nature of humic acids in indian ocean floor sediments. Doklady Akad. Nauk. SSSR, 179, 189-192.
- KEMP (A.L.W.), 1970 - Preliminary information on the nature of organic matter in the surface sediments of lake Huron, Erie and Ontario. Conf. Hydrogeochimie and biogeochemie, Tokyo, Sept. 1970.
- KEMP (A.L.W.), MUDROCHOVA (A.), 1973 - Distribution and forms of nitrogen in a lake Ontario sediment core. J. of Limnology and Oceanography (sous presse).
- KHAN (S.U.), 1971 - Distribution and characteristics of organic matter extracted from the black solonchic and black chernozemic soils of Alberta : The humic acid fraction. Soil Sci., 112, 401.
- KONONOVA (M.M.), BEL'CHIKOVA (N.P.), 1960 - A study of soil humus substances by fractionation. Pochvovedeniye, 11, 1.
- KONONOVA (M.M.), 1966 - Soil organic matter. Pergamon Press.
- LOUIS (M.), TISSOT (B.), 1967 - Influence de la température et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles à kérogène. 7th World Petroleum Cong. Proc. Mexico, 2, 47-60.
- McIVER (R.D.), 1967 - Composition of kerogen - clue to its role in the origin of petroleum. 7th World Petroleum Cong. Proc. Mexico, 2, 25-36.
- MANGENOT (F.), JACQUIN (F.), METCHE (M.), 1965 - A propos des interactions plante-sol : I. Les exsudats foliaires peuvent-ils être une source de substances humiques ? Oecol. Plant., 1, 79-102.
- MANASKAYA (S.M.), DROZDOVA (T.V.), 1968 - Geochemistry of organic substances (Pergamon Press), 345 p.
- MARCHAND (A.), LIBERT (P.), COMBAZ (A.), 1969 - Essai de caractérisation physico-chimique de la diagenèse de quelques roches biologiques homogènes. Revue Inst. Fr. Pétrole, 24, 3-20.
- MARTIN (J.P.), HAIDER (K.), 1971 - Microbial activity in relation to soil humus formation. Soil Sci., 111 (1), 54-63.
- MAZUMDAR (B.K.), CHAKARBARTY (S.K.), LAHIRI (A.), 1957 - Aromaticity and oxydation of coal. I. Sci. Indust. Res. (India), 16, 275-276.
- MENDEZ (J.), 1967 - Factores en la reducción degradativa de ácidos húmicos. An. Edafol. Agrobiol., XXVI (9-10), 1379-1384.
- MERLET (D.), 1971 - Mise au point technique concernant l'extraction et la caractérisation des composés organiques présents dans les sols. Doc. ronéo C.N.R.S. Centre de Pédologie, n° 15.
- METCHE (M.), MANGENOT (F.), JACQUIN (F.), 1970 - A propos des interactions plante-sol. II. Formation et structure du pigment noir de Melandryum rubrum. Soil Biol. Biochem., 2, 81-98.
- METHA (N.C.), DUBACH (P.), DEUEL (H.), 1963 - Untersuchungen über die Molekulargewichtsverteilung von Huminstoffen durch Gelfiltration an Sephadex. Z. Pflanzenernähr. Bodenkunde, 102, 128-137.
- MILLOT (G.), 1964 - Géologie des argiles. Ed. Masson et Cie, Paris.

- MOORE (S.), STEIN (W.H.), 1954 - A modified ninhydrin reagent for the photometric determination of amino-acids and related compounds. *J. Biol. Chem.* 211, 907-913.
- MORTLAND (M.M.), 1970 - Clay organic complexes and interactions. *Adv. Agron.* 22, 75 -117.
- NGUYEN QUAT HAO, METCHE (M.), 1973 - Repérage des pics de chromatographie en phase gazeuse. Application au fractionnement des composés phénoliques et acides organiques. *Bull. E.N.S.A.I.A.*, à paraître.
- NISSENBAUM (A.), BOEDECKER (M.J.), KAPLAN (I.R.), 1972a - Organic geochemistry of dead sea sediments. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 36, 709-727.
- NISSENBAUM (A.), PRESLEY (B.J.), KAPLAN (I.R.), 1972b - A early diagenesis in reducing fjord, saanich inlet, British Columbia. Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water. *Geochem. Cosmochem. Acta*, 36, 1007-1027.
- ORLOV (D.S.), AMMOSSOVA (Y.M.), GLEBOVA (G.I.), GORSHKOVAYU (E.), IL'IN (N.P.) KOLESNIKOV (M.P.), 1971 - Molecular weights, sizes, and configuration of humic acid particles. *Soviet Soil Sci.*, 6, 673-687.
- OTSUKI (A.), HANYA (T.), 1967 - Some precursors of humic acid in recent lake sediment suggested by infrared spectra. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 31, 1505-1515.
- OTTMANN (F.), BARBAROUX (L.), MAKE (A.), MOULIN (G.), 1969 - Etude sédimentologique, géochimique et géotechnique des vases estuariennes. R.C.P.144. Travaux des laboratoires de géologie marine. Fac. des Sciences et de Mécanique des sols. ENSM de Nantes, 1 vol., publication interne.
- PALACAS (J.G.), SWANSON (V.E.), LOVE (A.H.), 1968 - Organic geochemistry of recent sediments in the Choctawhatchebay area, Florida ; a preliminary report. *Geol. surv. USA*, 600-C, 97-106.
- PERRAUD (A.), 1971 - La matière organique des sols forestiers de la Côte d'Ivoire. Thèse Univ. Nancy, 87 p.
- PIPER (T.J.), POSNER (A.M.), 1968 - On the amino-acids found in humic acid. *Soil Sci.*, 106, 188-192.
- PIPER (T.J.), POSNER (A.M.), 1972a - Humic acid nitrogen. *Plant and soil*, 36, 595-598.
- PIPER (T.J.), POSNER (A.M.), 1972b - Sodium amalgam reduction of humic acid. I. Evaluation of the method. *Soil Biol. Biochem.*, 4, 513-523.
- PIPER (T.J.), POSNER (A.M.), 1972c - Sodium amalgam reduction of humic acid. II. Application of the method. *Soil Biol. Biochem.*, 4, 525-531.
- PHILIPPI (G.T.), 1965 - On the depth, time and mechanism of petroleum generation. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 29, 1021-1049.
- PILLAI (T.N.V.), DESAI (M.V.M.), MATHEW (E.), GANAPATHY (S.), GANGULY (A.K.) 1971 - Organic materials in the marine environments and the associated metallic elements. *Curr. Sci.*, 4, 75-81.
- RASHID (M.A.), KING (L.H.), 1969 - Molecular weight distribution measurements on humic and fulvic acid fractions from marine clays on the Scotian shelf. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 33, 147-151.

- RASHID (M.A.), KING (L.H.), 1970 - Major oxygen containing functional groups in humic and fulvic acid fractions isolated from contrasting marine environments. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 34, 193-201.
- RASHID (M.A.), 1971 - Role of humic acids of marine origin and their different molecular weight fractions in complexing di- and tri-valent metals *Soil Sci.*, 111, 298 p.
- RASHID (M.A.), KING (L.H.), 1971 - Chemical characteristics of fractionated humic acids associated with marine sediments. *Chem. Geol.*, 7, 37-43.
- ROBERT-GERO - HARDISSON (C.), LE BORGNE (L.), PIGNAND (G.), 1966 - Etude biochimique des humus et des substances parahumiques de synthèse microbienne en fonction de leur poids moléculaire. *Ann. Inst. Pasteur*, 11, 750-767.
- SCHNITZER (M.), DESJARDINS (J.G.), 1962 - Molecular and equivalent weights of the organic matter of a Podzol. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 26, 362-365.
- SCHNITZER (M.), HOFFMAN (I.), 1964 - *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 28, 520.
- SCHNITZER (M.), GUPTA (U.C.), 1965 - Determination of acidity in soil organic matter. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 29, 274-277.
- SCHNITZER (M.), KODAMA (H.), 1967 - Reactions between a podzol fulvic acid and Na-Montmorillonite. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, 632-636.
- SCHNITZER (M.), KHAN (S.), 1972 - Humic substances in the environment. Ed. Marcel Dekker, inc., New-York, 327 p.
- SCHNITZER (M.), ORTIZ DE SERRA (M.I.), 1973 - The sodium-amalgam reduction of soil and fungal humic substances. *Geoderma*, 9 (2), 119-128.
- STEVENSON (F.J.), 1969 - Pedohumus : Accumulation and diagenesis during the quaternary. *Soil Sci.*, 107 (6), 470-479.
- STEVENSON (F.J.), GOTH (K.M.), 1971 - Infra-red spectra of humic acids and related substances. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 1971, 35, 471-483.
- STEVENSON (F.J.), CHENG (C.N.), 1972 - Organic geochemistry of the Argentine Basin sediments : carbon- nitrogen. *Geochem. and Cosmochem. Acta*, 36, 653-671.
- TAN (K.H.), GIDDENS (J.E.), 1972 - Molecular weight and spectral characteristics of humic and fulvic acids. *Geoderma*, 8 (4), 221-229.
- THENG (B.K.), POSNER (A.M.), 1967a - Nature of carbonyl groups in soil humic acid. *Soil Sci.*, 104, 191-201.
- THENG (B.K.), WAKE (J.R.), POSNER (A.M.), 1967b - The humic acids extracted by various reagents from soil. Infra-red, visible and ultra-violet absorption spectra. *The J. of soil sci.*, 18 (2), 349-363.
- THOMAS (R.L.), KEMP (A.L.W.), LEWIS (C.F.M.), 1972 - Distribution, composition and characteristics of the superficial sediments of lake Ontario. *J. Sedi. Petrology*, 42 (1), 66-84.
- TISSOT (B.), 1966 - Problèmes géochimiques de la genèse et de la migration du pétrole. *Revue IFP*, XXI, 11, 1621-1671.
- TISSOT (B.), 1969 - Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments. Simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. *Revue IFP*, XXIV (4), 470-501.

- TISSOT (B.), CALIFET-DEBYSER (Y.), DEROO (G.), OUDIN (J.L.), 1971 - Origin and evolution of hydrocarbons in early Toarcian shales, Paris Basin, France. Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull., 55, 2177-2193.
- TISSOT (B.), DURAND (B.), ESPITALIE (J.), COMBAZ (A.), 1973 - Influence of nature and diagenesis of organic matter in the formation of petroleum. Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull., à paraître.
- VAN DIJK (H.), 1966 - Some physico-chemical aspects of the investigation of humus : in the Use of Isotopes in soil organic matter studies. Pergamon Press, Oxford, 129-141.
- VAN KREVELEN (D.W.), 1961 - Coal. Elsevier Publ. Co. Ed.
- VAROSSIEAU (W.W.), BREGER (I.A.), 1951 - Chemical studies on ancient buried wood and the origin of humus. Cong. Int. Stratigr. Geol. Carbonifère, C.R. 3rd, Heerlen, 637-646.
- VASSOEVICH (N.B.), KORCHAGINA (Yu.I.), LOPATIN (N.V.), CHERNYSHEV (V.V.), 1969 - Principal phase of oil formation. Vestnik Mosk. Univ., 6, 3-27. Trad. anglaise : Internat. Geology Rev., 1970, 12 (11), 1276-1296.
- VEDY (J.C.), BRUCKERT (S.), 1970 - Evolution saisonnière des composés organiques solubles en relation avec divers processus biochimiques d'humification. Pédologie, Gand, 20, 135-152.
- VEDY (J.C.), 1973 - Relations entre le cycle biogéochimique des cations et l'humification en milieu acide. Thèse Doc. Etat, Univ. Nancy.
- WAGNER (G.H.), STEVENSON (F.J.), 1965 - Structural arrangement of functional groups in soil humic acid as revealed by infra-red analysis. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 29 (1), 43-48.
- WAKSMAN (S.A.), 1936 - On the distribution of organic matter in the sea bottom and the chemical nature and origin of marine humus. Soil Sci., XXXVI, 125-147.
- WELTE (E.), 1955 - Neue Ergebnisse der Humus Forschung. Z. Angew. Chem., 67, (5), 153-155.
- WRIGHT (J.R.), SCHNITZER (M.), 1961 - An estimate of aromaticity of the organic matter of a podzol soil. Nature, 196, 704-763.
- YAGHI (M.), 1973 - Action de certains substrats carbonés sur l'humification de la matière organique de divers sols. Thèse spécialité, Univ. Nancy, 59 p.
- YAMAMOTO (K.), OMURA (O.), 1970 - Studies on the process of humification of soil organic matter. I. Infra-red absorption spectra of humic acid. Bull. Coll. Agr. and Vet., Nihon Univ., 27, 12-19.
- ZIECHMANN (W.), 1972 - Über die Elektronen Donator und Acceptor-Eigenschaften von Huminstoffen. Geoderma, 8 (2-3), 111-131.

A N N E X E S

ANNEXE I

Profond. (m)			Echan- tillons		%C organique	%C minéral	Etude Minéralogique									
			Série II	Série I			% Caloite	% Quartz	Dolomie	Pyrite	Halite	Feldspath	% Argiles	Argiles		
													Kao.	Ill.	Mont.	Chl.
1	BA I	10	1.40	2.50												
		30	1.30	2.25												
		50	1.30	2.50												
		70	0.80	2.10												
	BAII	95	0.90	2.40	14	38	+			+						
		125	0.80	2.30												

BAIE DE L'AIGUILLON : DESCRIPTION DE LA CAROTTE

ANNEXE II

Profond. (m)	Echan- tillons		%C organique	%C minéral	Etude Minéralogique													
	Série II	Série I			% Calcite	% Quartz	Dolomie	Pyrite	Halite	Feldspath	% Argiles	Argiles						
												Kao.	Ill.	Mont.	Chl.			
1	GGI	30	0.20	6.10														
			0.45	4.30	22	25	4		+	+	49							
			0.30	3.46														
					12	18	3		+	+	67							
			0.40	2.88	17	21	+		+	+	62							
			0.40	1.80	16	15	+		+	+	69							
					14	16	+		+	+	70							
2			175	0.35	2.00													
						14	26	3		+	+	57						
			240	0.25	2.05													
3			GGI	355			17	22				+	61					
					0.30	2.00	13	28			+	+	59					
						12	24	+		+	+	64						
4			GGI	450	0.20	6.48												
							14	27	+		+	+	59					
						9	20			+	+	71						
5	GGI	535	0.25	1.85	24	21			+	+	55							

GOLFE DE GASCogne : DESCRIPTION DE LA CAROTTE

ANNEXE III

Profond. (m)	Echan- tillons		% C organique	% C minéral	Etude Minéralogique								Argiles				
	Série II	Série I			% Calcite	% Quartz	Dolomie	Pyrite	Halite	Feldspath	% Argiles	Kao.	Ill.	Mont.	Chl.		
1																	
2																	
3	VM I	270	0.50	0.15	1	17					82						
		285	0.50	0.40	3	11					86						
		300	0.50	0.25	2	12					86						
		365	0.60	0.05		14					86						
4	VM II	405	0.50	0.15	1	18					81						
		505	0.60	0.50	4	22	3				71						
		565	0.55	0.30	2	28	+				70						
6		610	0.75	0.50	4	20	+				76						
7																	
8		810	0.75	—		12					88						
9	VM III	915	1.10	—		17					83						
		1000	0.65	0.55	5	20					75						
10																	

ANNEXE IV

Profond., (m)	Echan- tillons		%C organique	%C minéral		Etude Minéralogique													
	Série II	Série I				% Calcite	% Quartz	Dolomie	Pyrite	Halite	Feldspath	% Argiles	Argiles						
													Kao.	Ill.	Mont.	Chl.			
1	GB I	10	1.05	3.20		27	10			+		63							
		30	0.90	1.05															
		50	0.60	2.80		17	5					+	73						
		80	0.65	2.55															
2		130	0.60	0.10		—	8		+			+	92						
		175	0.70	0.15		7	7					+	86						
						2	7						91						
		260	1.10	0.95		8	5						87						
3		315	0.90	0.70		12	6					82							
						5	6					89							
		370	0.75	0.40		1	7		+			92							
		410	0.75	0.15		—	8		+			92							
4	GBII					1	5					94							
		530	0.90	1.30		7	6					87							
						—	5					95							
		650	0.95	3.23		14	6					80							
5	GBIII					6	7		+			87							
						33	6					61							
		765	0.95	0.40		10	8					82							
						7	10					83							
6																			
7																			
8																			
9	GBIV	915	0.80	0.30															
		980	0.65																
10																			

ANNEXE V

Profond. (m)	Echan- tillons		%C organique	%C minéral	Etude Minéralogique												
	Série II	Série I			% Calcite	Quartz	Dolomie	Pyrite	Halite	Feldspath	% Argiles	Argiles					
												Kao.	Ill.	Mont.	Chl.		
1																	
	SMOI	135	2.91	6.64	54.8	++	+	-		-							
					52.8	+	--	++		-							
2																	
	SMOII	240	7.19	5.14	45.2	++		--		--							
					41.6	+	--	++		-							
3																	
	SMOIII	375	3.23	6.50	42.4	++	+	-									
					35.2	++	+	-		-							
					50.4	++	-	-		+							
4					49.6	+	-	++		-							
	SMOIV	475	3.50	5.64													
					49.2	++	+	-		+							
					50.0	++	--	-									
					44.0	++	-	++		-							
5																	
6																	
7																	
8					42.4	++	+	-									
					46.4	++	+	-		-							
9																	
10																	
					40.0	++	+	-									

ANNEXE VI

	% C organiq. sédiment sec	C mis en solution lors du prétraitement HCl % C organique total	C extrait/C organiq. total%			AF/AH
			AF	AH	H	
BA I	1,30	5,6	16,1	7,0	71,3	2,28
BA II	0,75	6,2	25,2	13,3	55,8	1,93
VM I	0,50	4,3	21,3	14,7	59,7	1,44
VM II	0,60	3,8	18,2	20,1	57,9	0,90
VM III	0,60	5,4	22,7	25,7	46,2	0,88
GG	0,30	3,6	28,0	25,3	43,1	1,10
GB I	0,77	1,8	13,2	24,7	60,3	0,60
GB II	0,69	1,3	9,5	35,1	54,1	0,28
GB III	0,73	1,4	9,8	26,6	62,2	0,39
GB IV	0,80	1,2	14,2	37,5	47,1	0,38
SMO I	2,91	3,7	4,9	19,3	72,1	0,25
SMO II	7,19	4,2	1,6	14,0	80,2	0,11
SMO III	3,23	3,5	3,1	18,7	74,7	0,16
SMO IV	3,50	3,8	2,5	16,7	77,0	0,15

Bilan d'extraction du carbone (par le mélange pyrophosphate
de sodium 1 % + NaOH 0,1N) des échantillons de la série II

ANNEXE VII

Echantillons	% C org.	AF	AH	H	AF/AH	AF ₂	AH ₂	RE	AF ₂ /AH ₂
BA 30	1.3	17.5	7.5	75.0	2.30	5.8	6.5	63.2	0.82
BA 130	0.8	21.4	13.6	65.0	1.60	4.7	7.8	52.5	0.60

Baie de l'Aiguillon

ANNEXE VIII

Echantillons	% C org.	AF	AH	H	AF/AH	AF ₂	AH ₂	RE	AF ₂ /AH ₂
VM 270	0.50	12.7	22.7	64.6	0.56	10.5	12.0	42.1	0.87
VM 285	0.50	15.6	25.2	59.2	0.62	10.6	17.3	31.3	0.61
VM 300	0.50	10.6	20.8	68.6	0.51	8.7	10.0	49.9	0.87
VM 365	0.60	10.2	22.5	67.3	0.46	6.9	9.5	50.9	0.72
VM 405	0.50	13.1	23.5	63.4	0.55	10.5	14.3	38.6	0.73
VM 505	0.60	7.8	20.0	72.2	0.39	4.4	16.7	51.1	0.74
VM 565	0.55	9.8	22.2	68.0	0.44	7.5	9.8	50.7	0.76
VM 610	0.75	10.3	23.6	66.1	0.43				
VM 810	0.75	9.6	22.0	68.4	0.44	16.2	9.8	42.4	0.65
VM 915	1.10	7.7	16.6	75.7	0.46	14.9	10.3	50.5	0.44
VM 1000	0.65	10.8	22.0	67.2	0.49	18.3	12.3	48.4	0.48

Vasière de Mean

AF = acides fulviques ; AH = acides humiques ; H = humine

AF₂ et AH₂ = composés extractibles de l'humine après attaque HF

RE = résidu d'extractions

BILAN DU CARBONE

au cours des extractions
des échantillons de la série I

ANNEXE IX

Echantillons	% C org.	AF	AH	H	AF/AH	AF ₂	AH ₂	RE	AF ₂ /AH ₂
GG 5	0.20					7.9	9.8		0.81
GG 10	0.45	17.3	33.8	48.9	0.51	4.0	7.0	37.9	0.56
GG 50	0.30	15.6	29.4	55.0	0.53	6.1	13.2	35.7	0.46
GG100	0.40	14.1	38.8	47.1	0.36	4.6	17.5	25.0	0.26
GG130	0.40	5.1	35.2	59.4	0.14	5.1	15.8	38.5	0.32
GG175	0.35	20.3	30.4	49.3	0.67	6.6	11.9	30.8	0.56
GG240	0.25	19.1	22.5	58.4	0.85	7.4	8.6	42.4	0.87
GG355	0.30	22.6	22.3	55.2	1.00	6.2	13.9	35.1	0.45
GG450	0.20					8.5	15.0		0.57
GG535	0.25	19.7	27.8	53.5	0.70	6.6	11.4	35.5	0.58

Golfe de Gascogne

ANNEXE X

Echantillons	% C org.	AF	AH	H	AF/AH	AF ₂	AH ₂	RE	AF ₂ /AH ₂
MO 120	0.23					22.6	8.7		2.60
SMO 140	2.91	4.9	19.3	75.8	0.25	2.7	7.2	65.9	0.37
MO 210	0.36					11.0	4.5		2.44
SMO 235	7.19	1.6	14.0	84.4	0.11	1.9	3.3	79.2	0.57
SMO 375	3.23	3.1	18.7	78.2	0.16	2.5	4.4	71.3	0.57
SMO 475	3.50	2.5	16.7	80.8	0.15	3.1	6.0	71.7	0.52
MO 820	0.29	17.9	15.2	66.9	0.17	13.8	8.3	44.8	1.66

Méditerranée Orientale

BILAN DU CARBONE

au cours des extractions
des échantillons de la série I

ANNEXE XI

Echantillons	% C org.	AF	AH	H	AF/AH	AF ₂	AH ₂	RE	AF ₂ /AH ₂
GB 10	1.05	14.7	30.1	55.2	0.48	3.7	7.7	43.8	0.48
GB 30	0.90	18.8	42.3	38.9	0.58	4.4	9.9	24.6	0.44
GB 50	0.60	18.5	32.5	49.0	0.58	5.1	10.3	33.6	0.54
GB 80	0.65	18.2	31.3	50.5	0.58	3.7	6.7	40.1	0.55
GB 130	0.60				0.56				0.35
GB 175	0.70				0.50				0.39
GB 260	1.10	11.4	37.7	50.9	0.30	2.3	10.4	38.2	0.22
GB 315	0.90	9.3	40.7	50.0	0.23	3.3	13.4	46.7	0.25
GB 370	0.75	11.6	46.1	42.3	0.29	3.2	12.8	39.1	0.25
GB 410	0.75	12.2	41.1	46.7	0.30	3.1	9.7	33.9	0.32
GB 530	0.90	10.3	39.7	50.0	0.26	2.6	14.1	33.3	0.18
GB 650	0.95	8.8	31.2	60.0	0.28	2.2	7.3	50.5	0.30
GB 765	0.95	5.7	37.4	56.9	0.15	3.3	10.3	43.3	0.32
GB 915	0.80	8.5	44.0	47.5	0.19	3.0	10.0	34.5	0.30
GB 980	0.65	5.8	39.0	55.2	0.15	2.7	8.1	44.4	0.33

Golfe du Bénin

Bilan du Carbone au cours des extractions
des échantillons de la série I

ANNEXE XII

		C	H	O	N	S	Fe	Taux de Cendres	Perte de Poids au Séchage
Baie de l'Aiguillon 0 - 40 cm	BA I	49.62	5.82	27.10	5.59				8.07
Baie de l'Aiguillon 60 - 120 cm	BA II	54.64	6.30	27.36	5.18	2.36	0.51	4.20	8.97
Vasière de Mean 200 - 300 cm	VM I	54.88	5.89	27.51	3.99	1.44	0.40	5.12	9.35
Vasière de Mean 400 - 500 cm	VM II	51.79	4.91	27.21	4.25	1.47	0.90	9.08	8.50
Vasière de Mean 900 - 1000 cm	VM III	56.74	5.31	26.52	4.28	1.75	0.59	3.18	9.54
Golfe de Gascogne 300 - 400 cm	GG I	56.90	5.32	25.81	4.08	1.49	0.69	5.47	8.41
Golfe du Bénin 0 - 100 cm	GB I	58.85	5.37	26.23	4.03	1.59	0.58	3.01	8.47
Golfe du Bénin 350 - 450 cm	GB II	59.60	4.84	27.55	3.32	2.28	0.55	2.15	8.12
Golfe du Bénin 600 - 700 cm	GB III	59.54	5.22	26.57	3.32	2.70	0.41	2.08	10.08
Golfe du Bénin 900 - 1000 cm	GB IV	59.42	4.92	27.56	3.17	2.46	0.38	1.99	7.48
Sapropels de Méditerranée	SMD I	58.37	5.83	26.26	3.62	1.95		2.09	6.07
	SMD II	57.19	5.55	27.31	3.82	3.37		2.67	6.73
	SMD III	56.92	5.68	26.22	3.85			3.30	5.94
	SMD IV	58.63	5.69	26.46	3.55	3.16		2.16	6.67

Analyse Élémentaire des échantillons d'Acides Humiques
étudiés dans ce mémoire. Analyses effectuées après
séchage à 80°C sous vide.

ANNEXE XIII

	Analyse Élémentaire Pondérale					Rapport Pondéral	Rapports Atomiques			
	C	H	O	N	S	C/N	H/C	O/C	N/C	O/H
BA I	50.23	6.83	31.80	6.55		7.34	1.41	0.41	0.097	0.30
BA II	57.03	6.50	20.56	5.40	2.46	10.54	1.37	0.38	0.081	0.28
VM I	57.24	6.14	28.69	4.16	1.52	13.75	1.27	0.38	0.061	0.30
VM II	56.96	5.40	29.93	4.67	1.62	12.18	1.12	0.39	0.069	0.35
VM III	50.60	5.48	27.39	4.42	1.81	13.25	1.11	0.35	0.066	0.32
GG I	60.19	5.63	27.30	4.32	1.58	13.94	1.11	0.34	0.061	0.31
GB I	60.68	5.54	27.04	4.15	1.64	14.60	1.08	0.33	0.059	0.31
GB II	60.91	4.95	28.15	3.39	2.33	17.95	0.96	0.35	0.048	0.36
GB III	60.80	5.33	27.13	3.39	2.76	17.93	1.04	0.34	0.048	0.33
GB IV	60.63	5.02	28.12	3.23	2.51	18.74	0.98	0.35	0.048	0.32
SMD I	59.56	5.95	26.80	3.69	1.99	16.14	1.20	0.34	0.053	0.28
SMD II	58.78	5.70	28.01	3.93	3.46	14.95	1.16	0.36	0.057	0.31
SMD III	58.86	5.87	27.01	3.98		14.79	1.19	0.34	0.058	0.29
SMD IV	59.95	5.82	27.05	3.63	3.23	16.51	1.16	0.34	0.052	0.29

Analyse Élémentaire des échantillons d'acides humiques sans cendres
Analyses effectuées après séchage à 80°C sous vide.

ANNEXE XIV

	Analyse élémentaire Pondérale				Rapports Atomiques			
	C	H	O	N	H/C	O/C	N/C	O/H
BA I	64.90	6.38	21.15	3.30	1.12	0.24	0.044	0.21
BA II	63.67	6.76	20.42	2.94	1.27	0.24	0.039	0.19
VM I	60.14	4.00			0.80			
VM II	62.27	5.17	24.53	2.49	1.00	0.29	0.035	0.30
VM III	60.98	4.84	27.62	2.68	0.95	0.34	0.037	0.36
GG I	60.68	4.90	23.61	2.90	0.94	0.28	0.040	0.30
GB I	63.28	5.25	22.35	3.21	1.00	0.26	0.044	0.27
GB II	62.00	4.86	23.73	3.27	0.94	0.29	0.044	0.31
GB III	61.93	4.95	22.52	3.47	0.96	0.27	0.048	0.28
GB IV	61.54	4.83	23.97	2.90	0.94	0.29	0.041	0.31
SMO I	65.78	5.89	19.55	3.54	1.07	0.22	0.046	0.19
SMO II	60.42	4.97	20.95	3.45	0.99	0.26	0.049	0.22
SMO III	64.81	5.84	20.19	3.36	1.08	0.23	0.044	0.27
SMO IV	64.59	5.81	20.24	3.53	1.08	0.23	0.047	0.20

Analyse élémentaire des résidus, sans cendres, d'hydrolyse HCl 6 N,

des acides humiques étudiés dans ce mémoire

Analyses effectuées après séchage à 80° C sous vide

ANNEXE XV

	Analyse élémentaire Pondérale				Rapports Atomiques			
	C	H	O	N	H/C	O/C	N/C	O/H
BA I	61.32	5.80	19.15	2.46	1.13	0.23	0.034	0.21
BA II	58.09	5.17	19.68	2.26	1.07	0.25	0.039	0.24
VM II	58.39	4.47	23.27	2.12	0.92	0.30	0.031	0.30
GB I	58.40	4.32	21.27	2.14	0.89	0.27	0.031	0.31
GB IV	55.41	4.00	23.26	1.80	0.86	0.29	0.028	0.36
SMO I	60.58	5.11	21.20	2.56	1.01	0.26	0.036	0.26
SMO IV	57.78	4.72	21.40	1.99	0.98	0.28	0.029	0.28

Analyse élémentaire des résidus, sans cendres, d'hydrolyse HCl 6 N,
suivie de HCl 6 N - 3 % H₂O₂, des acides humiques étudiés dans ce mémoire

Analyses effectuées après séchage à 80° C sous vide

ANNEXE XVI

Auteurs	Echantillons	Tranche d'eau	Prof. dans carot.	Analyse Elémentaire Pon- dérale					Rapports Atomiques			
				C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	O/H
Ishiwatari L 1	Lac (Japon)			53.64	6.14	35.14*	5.08		1.37	0.44	0.081	0.32
L 1'	Idem Résidu d'hydrolyse			61.46	5.90	29.83*	2.81		1.15	0.32	0.039	0.87
L 2	Lac Haruna (Japon)			52.21	5.67	32.29*	9.83		1.30	0.41	0.161	0.27
L 3	Lac Kizaki (Japon)			53.75	5.05	33.55*	7.65		1.15	0.42	0.122	0.37
M 4	Kii Péninsule (Japon)	500 m		56.04	5.65	32.08*	6.24		1.21	0.35	0.095	0.29
M 5	Sagami Bay (Japon)	1100 m		55.26	5.62	33.01*	6.11		1.21	0.40	0.094	0.30
M 6 ₁	Mer du Japon	3660 m	20-30 cm	47.23	5.84	42.63*	4.30		1.47	0.62	0.070	0.42
M 6 ₂	Mer du Japon	3660 m	90-100 cm	56.00	5.98	32.84*	4.18		1.26	0.40	0.064	0.32
Karavaev L 7	Lac Galich (URSS)			56.21	5.84	31.40*	6.55		1.25	0.37	0.100	0.30
L 8	Lac Topo- lovskoje (URSS)			55.70	6.38	32.49*	5.43		1.37	0.39	0.084	0.28
Kemp L 9	Lac Erie (Canada)			53.22	6.10	35.06*	5.62		1.38	0.45	0.090	0.32
L 10	Lac Huron (Canada)			53.55	5.27	34.35*	6.83		1.18	0.43	0.110	0.36
L 11	Lac Onta- rio (Canada)			53.27	6.17	34.72*	5.84		1.39	0.44	0.095	0.32
Otsuki L 12	Lac Haruna (Japon)			53.64	6.14	34.50*	5.70		1.37	0.43	0.092	0.32
Stevenson L 13	Lac (Floride)			50.50	8.10	37.90*	4.50		1.94	0.50	0.076	0.26

Analyse Elémentaire des Acides Humiques de Sédiments marins et Lacustres

(Revue bibliographique)

L : Echantillons Lacustres

M : Echantillons Marins

Les valeurs de O suivies d'un astérisque ont été déterminées par différence; afin d'établir les rapports atomiques, nous les avons corrigées de - 3,5 (moyenne des teneurs en soufre obtenue à partir de 22 échantillons : 7 de Brown - 2 de Nissenbaum - 13 de ce rapport.

ANNEXE XVI (suite)

Auteurs	Echantillons	Tranche d'eau	Prof. dans carot.	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	O/H
Rashid M 14	Côte KC 66 Nouvelle Ecosse (Canada)	241 m	15-20 cm	55.7	7.0	32.4*	4.9		1.49	0.41	0.075	0.27
M 15	KC 1244 A	198 m	15-20 cm	54.1	5.7	34.6*	5.6		1.27	0.43	0.038	0.34
M 16	KC 84	274 m	15-20 cm	52.8	6.6	35.0*	6.6		1.50	0.45	0.091	0.30
M 17	68-2-21	808 m	15-20 cm	50.2	5.6	40.6*	3.6		1.32	0.55	0.062	0.42
M 18	682.11	1390 m	15-20 cm	55.0	6.2	33.9*	4.9		1.34	0.41	0.072	0.31
M 19	Lagon (Canada)	2 m	15-20 cm	53.8	6.5	35.9*	3.8		1.45	0.45	0.060	0.31
Kasatoch- kin M 20	4496 Océan Indien	3220 m		49.57	6.51	38.29*	5.63		1.58	0.53	0.096	0.33
M 21	4506	4265 m		48.20	7.07	41.34*	3.39		1.76	0.67	0.060	0.33
M 22	4511	3880 m		48.26	6.82	41.65*	3.27		1.70	0.67	0.057	0.35
M 23	4587	4115 m		49.22	5.27	43.34*	2.17		1.28	0.69	0.037	0.47
M 24	4712	3920 m		53.35	6.40	35.07*	5.18		1.44	0.51	0.083	0.31
M 25	4726	2385 m		50.53	6.83	37.61*	5.13		1.62	0.58	0.088	0.31
M 26	4728	890 m		50.12	6.78	38.66*	4.41		1.62	0.60	0.074	0.32
M 27	4732	779 m		53.98	6.72	34.68*	4.62		1.49	0.49	0.073	0.29
Brown M 28	N° 1 Saanich inlet (Canada)		0-15 cm	57.0	6.2		2.6		1.31		0.040	
M 29	N° 1 Saanich inlet (Canada)		175-185 cm	53.8	5.7	28.3	3.7	8.3	1.27	0.39	0.058	0.31

Analyse Élémentaire des Acides Humiques de Sédiments marins et Lacustres

Revue bibliographique

ANNEXE XVI (suite)

Auteurs	Echantillons	Tranche d'eau	Prof. dans carot.	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	O/H
M 30	N° 4		0-15 cm	56.7	5.9	29.3	2.1	5.9	1.25	0.39	0.032	0.31
M 31	N° 4		240-250 cm	56.1	6.7	28.7	3.4	4.7	1.43	0.38	0.051	0.27
M 32	N° 3 B		790-820 cm	56.7	5.5	29.3	2.5	5.7	1.17	0.39	0.038	0.33
M 33	N° 3 B		1710-1740 cm	54.5	4.7	34.1	1.6	5.0	1.03	0.47	0.024	0.45
M 34	N° 3 B		2620-2650 cm	58.3	5.8	30.1	1.6	4.0	1.19	0.39	0.023	0.32
M 35	N° 3 B		3450-3480 cm	57.7	5.3	32.3	1.4	3.0	1.10	0.46	0.021	0.38
Nissem- baum M 36	Ein Gedi Mer Mor- te	330 m		58.94	6.2	32.41	2.45	5.39	1.26	0.41	0.034	0.33
M 37	Masada Mer Mor- te	165 m		56.32	5.25	38.86	1.62	2.07	1.12	0.49	0.026	0.44

Analyse Elémentaire des Acides Humiques de Sédiments marins et Lacustres

(Revue bibliographique)

Auteurs	Echantillons	C	H	O	N	H/C	O/C	N/C	O/H
Otsuki 38	Scenedesmus (Algue planctonique)	51.88	7.47	31.43	9.22	1.73	0.46	0.152	0.26
Schnitzer 39	Zooplankton du Lac Ontario	50.28	6.80	31.50	11.52	1.62	0.47	0.196	0.29

Analyse Elémentaire d'échantillons de Phytogel Zooplankton

(Revue bibliographique)

			Analyse Élémentaire Pondérale					Rapports Atomiques			
Auteurs	Echantillons	Prof. dans carot.	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	O/H
Kononova 1961	Podzol		58.11	5.37	32.00	4.52		1.11	0.40	0.067	0.37
	Podzol		57.63	5.23	35.33	4.81		1.09	0.41	0.071	0.42
	Sol forestier gris		61.20	3.60	31.32	3.88		0.71	0.38	0.054	0.54
	Tchernozem		62.13	2.91	31.38	3.58		0.56	0.38	0.049	0.67
	Sol chatain		61.74	3.72	30.62	3.92		0.60	0.37	0.054	0.51
	Sierozem		61.94	3.93	29.46	4.67		0.64	0.36	0.065	0.47
	Krasnozem		59.65	4.37	31.54	4.44		0.88	0.40	0.064	0.47
	Tchernozem		57.78	3.25	34.32	3.90		0.75	0.45	0.058	0.66
Kononova 1966	Sol Podzoli- que		52.39	4.82	39.05	3.74		1.10	0.56	0.061	0.50
	Rendzine		54.90	4.36	36.67	4.07		0.91	0.50	0.064	0.53
	Chernozem dégradé		56.34	3.54	36.65	3.58		0.71	0.49	0.056	0.65
	Chernozem profond		57.47	3.38	35.37	3.78		0.79	0.52	0.063	0.65
	Chernozem		58.37	2.26	34.67	3.70		0.46	0.45	0.053	0.96
	Sol chatain		58.56	3.40	33.95	4.09		0.73	0.46	0.063	0.62
	Sol Podzolique		56.67	4.79	33.40	5.14		1.01	0.44	0.078	0.44
	Chernozem		62.55	2.78	31.35	3.32		0.54	0.38	0.047	0.70
	Solonet		59.21	3.83	32.68	4.28		0.56	0.41	0.063	0.53
Manskaya 1968	Podzol		57.94	5.79	31.41	4.86		1.20	0.41	0.073	0.34
	Chernozem		57.32	4.25	34.34	4.04		0.89	0.45	0.061	0.50

Analyses Élémentaires et Rapports Atomiques d'Acides Humiques

de Sols terrestres

(Revue bibliographique)

ANNEXE XVII (suite)

Auteurs	Echantillons	Prof. dans carot.	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	O/H
Stevenson 1971	Brunizem		53.6	4.1	40.0	2.3		0.85	0.56	0.037	0.61
	Podzol		55.8	6.2	33.7	4.3		1.37	0.45	0.066	0.34
Khan SU 1971	Solonetz Ah		55.65	4.43	34.70	4.66	0.56	0.96	0.47	0.071	0.49
	Solonetz Bnt 1		57.86	4.24	33.67	3.70	0.53	0.88	0.44	0.055	0.50
	Solonetz Bnt 2		55.79	4.01	36.08	3.69	0.43	0.86	0.47	0.057	0.56
	Chernozem Ah		56.36	5.53	32.97	4.07	1.07	1.08	0.44	0.062	0.37
	Chernozem Bm		56.96	4.23	34.48	3.37	0.97	0.89	0.45	0.050	0.51
Schnitzer 1969	Podzol		55.90	6.30	36.10	1.50	0.30	1.35	0.48	0.023	0.36
Koralev 1967	Tourbe eutro- phe		54.58	4.65	37.88	2.89		1.02	0.52	0.046	0.51
	Tourbe eutro- phe		54.82	4.99	37.47	2.72		1.09	0.56	0.042	0.47
	Tourbe eutro- phe enterrée		56.50	4.91	36.85	1.74		1.04	0.49	0.026	0.47
Yéfimov 1971	Tourbe oligo- trophe	8-20 cm	55.20	5.90	36.35	2.55		1.36	0.49	0.040	0.39
		20-40 cm	55.65	5.09	35.92	3.34		1.10	0.48	0.051	0.44
		60-80 cm	60.05	5.08	31.40	3.47		1.01	0.39	0.048	0.39
		80-100 cm	61.85	5.34	29.36	3.45		1.06	0.36	0.048	0.34
	Tourbe de transition	10-20 cm	58.10	5.29	32.96	3.68		1.08	0.42	0.054	0.39
		20-40 cm	60.20	5.70	30.52	3.58		1.10	0.38	0.051	0.33
Yéfimov 1971		60-80 cm	60.70	5.43	30.69	3.18		1.07	0.38	0.045	0.35

Analyses Élémentaires et Rapports Atomiques d'Acides Humiques de Sols terrestres

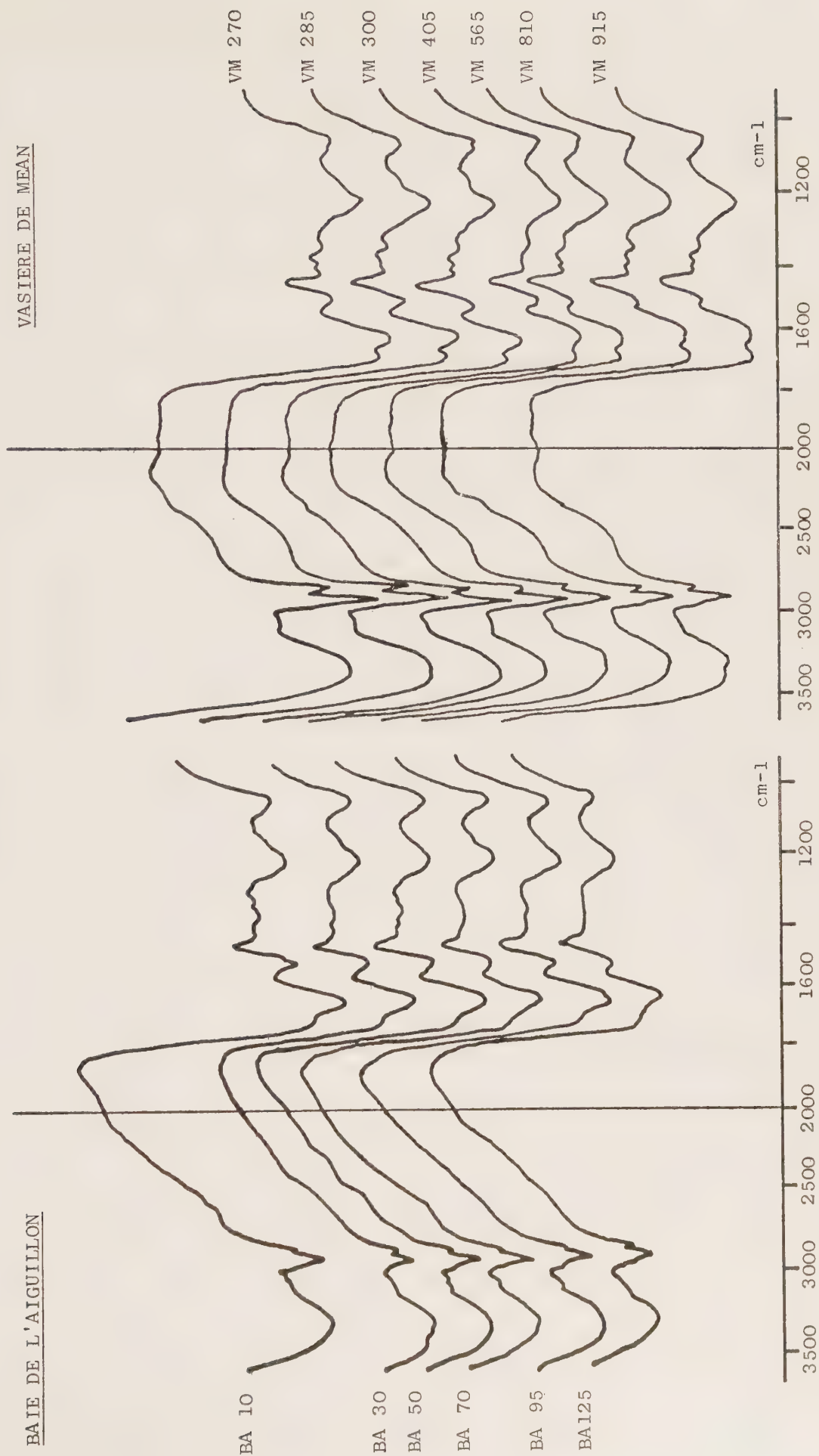
(Revue Bibliographique)

ANNEXE XVII (suite)

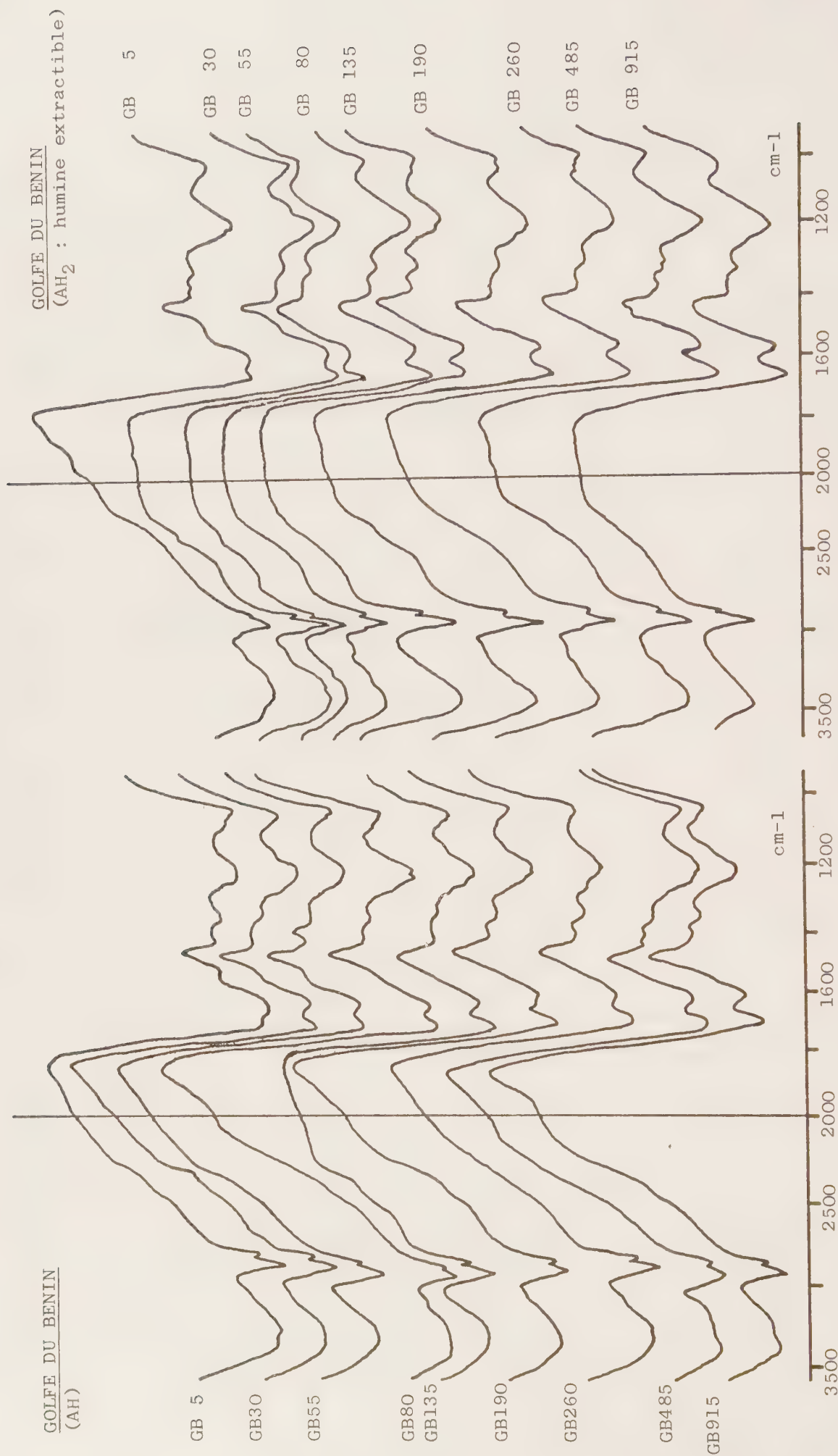
Auteurs	Echantillons	Prof. dans carot.	C	H	O	N	S	H/C	O/C	N/C	O/H
		80-100 cm	61.00	5.33	30.52	3.15		1.05	0.38	0.044	0.36
	Tourbe de transition	0-10 cm	57.90	5.06	33.80	3.24		1.05	0.58	0.043	0.42
		10-20 cm	61.00	5.89	29.86	3.25		1.16	0.37	0.046	0.32
		20-40 cm	61.50	5.47	29.83	3.20		1.07	0.36	0.045	0.34
	Tourbe eutro- phe	0-10 cm	56.60	5.17	34.47	2.76		1.09	0.46	0.057	0.42
		20-40 . cm	56.94	3.72	36.99	2.35		0.79	0.49	0.035	0.62
		60-80 cm	59.02	4.38	33.95	2.65		0.89	0.43	0.038	0.48
		80-100 cm	60.27	4.45	32.27	3.01		0.87	0.54	0.043	0.45

Analyses Élémentaires et Rapports Atomiques d'Acides Humiques de Sols terrestres

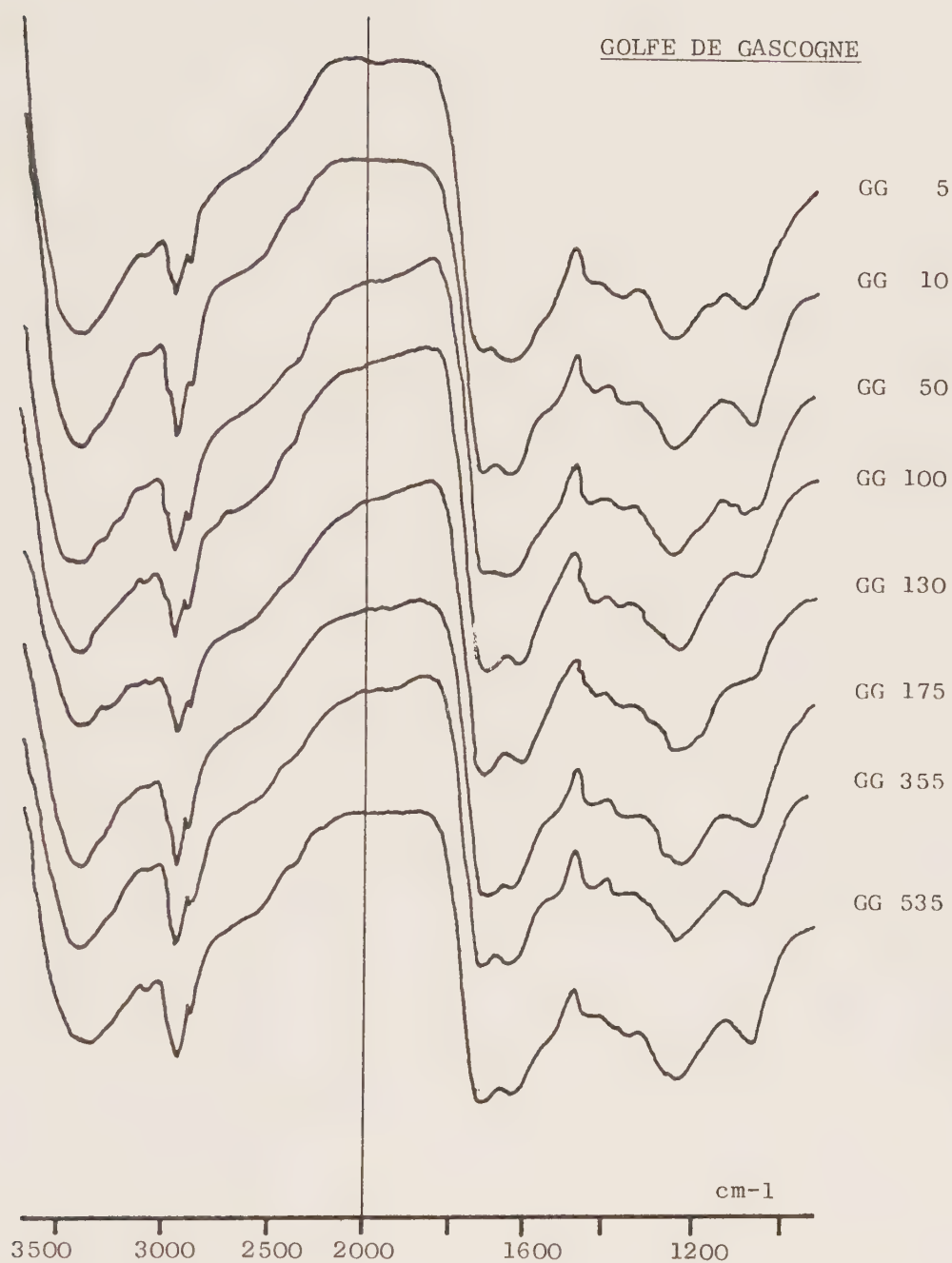
(Revue Bibliographique)



SPECTRES INFRA-ROUGES DES ACIDES HUMIQUES (purifiés HF) DES ECHANTILLONS
DE LA SERIE I



SPECTRES INFRA-ROUGES DES ACIDES HUMIQUES (purifiés HF) DES ECHANTILLONS
DE LA SERIE I



SPECTRES INFRA-ROUGES DES ACIDES HUMIQUES (purifiés HF)
DES ECHANTILLONS DE LA SERIE I

TABLE DES MATIERES

	Pages
I.- INTRODUCTION	1
II.- MATERIEL D'ETUDE ET METHODES	3
2.1. Matériel d'étude	3
2.1.1. Les sédiments marins	3
2.1.2. Les humus des sols terrestres	6
2.2. Méthodes d'études	8
2.2.1. Echantillonnage	8
2.2.2. Techniques de séparation de la matrice organique	9
a) Protocole d'extraction des composés humiques	10
b) Protocoles d'isolement de l'humine	11
c) Séparation et purification des acides humiques	12
2.2.3. Techniques analytiques	13
2.2.3.1. Absorption en lumière visible	13
2.2.3.2. Absorption en infra-rouge	13
2.2.3.3. Chromatographie sur gel	14
2.2.3.4. Analyse thermogravimétrique	14
2.2.3.5. Analyse élémentaire organique	15
2.2.3.6. Etude de l'acidité	15
2.2.3.7. Méthodes de dégradation des acides humiques	16
a) Hydrolyses acides	16
b) Réduction hydrolytique par l'amalgame de sodium	17
III.- LA MATIERE ORGANIQUE DES SEDIMENTS RECENTS	19
Première Partie : ETUDE QUANTITATIVE DES COMPOSES EXTRACTIBLES	19
3.1. Bilan du carbone	19
3.1.1. Etablissement du bilan	19
3.1.2. Taux d'extraction	20
3.1.3. Rapport AF/AH	21
3.1.4. Discussion	21
Deuxième Partie : ETUDE DES ACIDES HUMIQUES	21
3.2. Caractérisation des acides humiques	21
3.2.1. Fonctions acides	21
a) Hydroxyles phénoliques	22
b) Groupements carboxyliques	22
3.2.2. Fonctions azotées	23
a) Azote total	24
b) Azote hydrolysable	24
c) Azote non hydrolysable	27

3.2.3. Groupements C-H aliphatiques	28
3.2.4. Fonctions phénoliques	30
a) Composés phénoliques isolés des acides humiques de sols terrestres	30
b) Composés phénoliques isolés des acides humiques de sédiments marins	31
3.2.5. Encombrement moléculaire	33
a) Distribution du carbone	33
b) Propriétés spectrales des fractions isolées sur G 100	33
3.2.6. Discussion	35
3.3. Evolution précoce des acides humiques	37
3.3.1. Bilan du carbone	37
a) Taux d'extraction	37
b) Rapport AF/AH	37
3.3.2. Spectroscopie d'absorption en lumière visible	38
3.3.3. Fraction hydrolysable	38
3.3.4. Fonctions acides	38
3.3.5. Fonctions azotées	39
a) Liaisons amidiques	39
b) Liaisons non amidiques	40
3.3.6. Groupements C-H aliphatiques	40
3.3.7. Fonctions phénoliques	40
3.3.8. Discussion	41
Troisième Partie : ETUDE DE L'HUMINE	42
3.4. Relation entre l'extractibilité, les fonctions carboxyliques et les groupements C-H aliphatiques	43
3.5. Fraction extractible après désorganisation du réseau des argiles	43
3.6. Humine globale	44
3.6.1. Amino-acides hydrolysables	44
3.6.2. Composés phénoliques	45
3.7. Humine isolée par destruction de la matrice minérale	45
3.8. Discussion	46
IV.- LES MATIERES ORGANIQUES DES SEDIMENTS SUB-AQUATIQUES RECENTS ET LEUR EVOLUTION VERS LES KEROGENES	49
4.1. Evolution de la matière organique des sédiments marins	49
4.1.1. Chemins d'évolution	49
4.1.2. Potentiel pétrologène des matières organiques anciennes	50
4.2. Passage de la matière organique des sédiments récents à celle des sédiments anciens	50
4.2.2. Différences entre matières organiques de sédiments récents et de sédiments anciens	51
4.2.3. Tentative de simulation du phénomène d'enfouissement	52
4.3. Discussion	54

V.- DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS GENERALES	55
5.1. Comparaison entre acides humiques marins, acides humiques terrestres et kérogènes	55
5.2. Facteurs conditionnant les caractéristiques des acides humiques marins	56
5.2.1. Matériel organique de départ	56
5.2.2. Conditions de conservation de la matière organique	57
5.2.3. Lieu de synthèse des acides humiques	57
5.3. Processus évolutifs	57
5.3.1. Evolution précoce	58
5.3.2. Phase de "maturation"	58
5.3.3. Phase de dégradation	59

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES

NOM DE L'ETUDIANT : H U C Alain-Yves

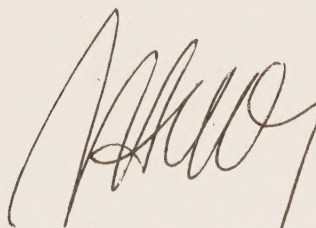
NATURE DE LA THESE : DOCTEUR-INGENIEUR

VU, APPROUVE

& PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 17 Septembre 1973

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'J.R. Helluy', written in a cursive style.

J.R. HELLUY

